

Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ
КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ,
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ
И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2076—4.1.2088—06

Издание официальное

Москва, 2009

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ
КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ,
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ
И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2076—4.1.2088—06

Издание официальное

ББК 51.21

О37

О37 Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 188с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16

Тираж 100 экз.

Печ. л. 11,75

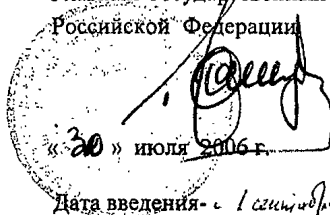
Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

| | |
|--|-----|
| 1. Методические указания по определению остаточных количеств глифосинат аммония и его метаболита в зерне гороха газохроматографическим методом. МУК 4.1.2076-06..... | 4 |
| 2. Методические указания по измерению концентраций дикамбы в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2077-06..... | 22 |
| 3. Методические указания по определению остаточных количеств квинклорака в зерне риса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2078-06..... | 35 |
| 4. Методические указания по определению остаточных количеств квинклорака в зерне риса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2079-06..... | 49 |
| 5. Методические указания по определению остаточных количеств лиофсурона в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2080-06..... | 62 |
| 6. Методические указания по определению остаточных количеств метамитрона в воде, почве, ботве и корнеплодах сахарной, столовой и кормовой свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2081-06..... | 72 |
| 7. Методические указания по определению остаточных количеств Трибенурон-метила в семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2082-06..... | 87 |
| 8. Методические указания по определению остаточных количеств тиаметоксама в семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2083-06..... | 106 |
| 9. Методические указания по определению остаточных количеств тебуконазола в семенах, масле и зеленой массе рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2084-06..... | 120 |
| 10. Методические указания по измерению концентраций тринексапак-этила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2085-06..... | 132 |
| 11. Методические указания по определению остаточных количеств тринексапак-этила и его основного метаболита тринексапаку-кислоты в воде, тринексапак-этила по метаболиту тринексапаку-кислоте в почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2086-06..... | 142 |
| 12. Методические указания по определению остаточных количеств Альфа-циперметрина в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2087-06..... | 162 |
| 13. Методические указания по измерению концентраций эсфенвалерата в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2088-06..... | 176 |

УТВЕРЖДАЮ

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



Г.Г. Онищенко

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

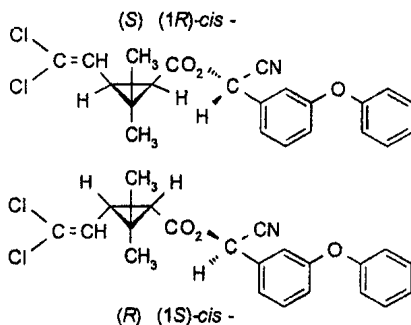
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по определению остаточных количеств Альфа-циперметрина в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии
МУК 4.1.^{изм. 07}-06

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в семенах и масле рапса массовых концентраций альфа-циперметрина в диапазоне 0,005 – 0,05 мг/кг.

Альфа-циперметрин - действующее вещество препарата ФАСТАК, КЭ (100 г/л), фирма производитель «БАСФ».

(S)- α -циано-3-феноксibenзил (1R,3R)-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропан-карбоксилат и (R)- α -циано-3-феноксibenзил(1S,3S)-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (ИЮПАК), рацемат.



$C_{21}H_{19}O_3NCl_2$

Мол. масса: 416,3

Бесцветные кристаллы (технический продукт – белый или палевый порошок с легким ароматическим запахом). Температура плавления 78-81°C. Давление паров

при 20⁰С: 2.3 x 10⁻² мПа. Коэффициент распределения октанол-вода: K_{ow} logP=6,94 (рН 7). Хорошо растворим в ацетоне, ацетонитриле, хлороформе, циклогексане, дихлорметане, метаноле, толуоле, гептане, диметилформамиде: ацетон - 620, дихлорметан - 550, циклогексанон - 515, этилацетат - 440 г/дм³ (25⁰С). Растворимость в воде - 0.01 мг/дм³ (25⁰С),

Альфа-циперметрин очень стабилен в нейтральной и кислой среде. Термически стабилен до 220⁰С. Устойчив на воздухе и на свету.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD₅₀) для крыс - 79-400 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD₅₀) для крыс, кроликов > 2000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность LK₅₀ (4 ч) для крыс - 0.32 мг/дм³.

Область применения препарата

Альфа-циперметрин - инсектицид контактного и внутреннего действия; используемый для борьбы с жующими и сосущими насекомыми.

Препарат Фастак, КЭ (100 г/л) рекомендуется к применению на фруктах (включая цитрусовые), овощах, злаковых культурах, кукурузе, картофеле, хлопке, рисе, сое, рапсе и других технических культурах.

МДУ в рапсе - не допускается.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений 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, % | Предел повторяемости, r, % | Предел воспроизводимости, R, % |
|----------------------|---|---|--|----------------------------|--------------------------------|
| Семена рапса | от 0,005 до 0,01 вкл. | 100 | 5,9 | 16 | 19 |
| | более 0,01 до 0,05 вкл. | 50 | 4,6 | 13 | 16 |

| | | | | | |
|-------------|-------------------------|-----|-----|----|----|
| Масло рапса | от 0,005 до 0,01 вкл. | 100 | 5,7 | 16 | 19 |
| | более 0,01 до 0,05 вкл. | 50 | 4,4 | 12 | 15 |

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

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

| 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, $\pm, \%$ |
| Семена рапса | 0,005 | 0,005 – 0,05 | 80,1 | 2,2 | 1,2 |
| Масло рапса | 0,005 | 0,005 – 0,05 | 88,7 | 4,8 | 2,0 |

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ДЭЗ) после экстракции из анализируемой пробы семян рапса смесью ацетонитрил-вода, масла – ацетонитрилом, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на колонке с флорисилом.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы – 0,01 нг.

В предлагаемых условиях определения метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в технологии выращивания рапса.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства,

реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный детектором Номер Госреестра 16904-97. электронного захвата с пределом детектирования по

линдану 4×10^{-14} г/с, предназначенный для работы с насадочной колонкой

Весы аналитические ВЛА-200 ГОСТ 24104

Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,038 г ГОСТ 7328

Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2 и 2-1000-2 ГОСТ 1770

Меры массы ГОСТ 7328

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см³ ГОСТ 29227

Пробирки градуированные вместимостью 10 см³ ГОСТ 1770

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 200 и 1000 см³ ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Альфа-циперметрин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 94.8%, (фирма «БАСФ»)

Ацетон, чда ГОСТ 2603

Ацетонитрил для хроматографии, хч ТУ-6-09-4326-76

Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над КМпО₄

н-Гексан, хч ТУ-6-09-3375

Натрий сернокислый, безводный, хч ГОСТ 4166

Изопропиловый спирт (пропанол-2), хч ТУ 6-09-402-75

Натрий хлористый, хч ГОСТ 4233

Флорисил для хроматографии, 60-100 меш («Кемика», Швейцария)

Этиловый эфир уксусной кислоты, ч ГОСТ 22300

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Азот газообразный из баллона, о.с.ч.

| | |
|--|-----------------|
| Аквадистиллятор | ГОСТ 22340 |
| Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с | ТУ 64-1-2851-78 |
| Бумажные фильтры "красная лента", обеззоленные | ТУ 6-09-2678-77 |
| Баня водяная | |
| Воронки делительные вместимостью 150 и 250 см ³ | ГОСТ 25336 |
| Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм | ГОСТ 25336 |
| Груша резиновая | |
| Колбы плоскодонные вместимостью 200 – 250 см ³ | ГОСТ 9737 |
| Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100 и 200-250 см ³ | ГОСТ 9737 |
| Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 2 мм, заполненная 1%ХЕ-60 + 1%SF-96 на Хромосорбе WHP (100-200 меш) | |
| Микрошприц МШ-1А | ТУ 64-1-2850 |
| Насос водоструйный | ГОСТ 10696 |
| Ротационный ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Vischi, Швейцария | |
| Стаканы химические, вместимостью 100 см ³ | ГОСТ 25336 |
| Стекловата | |
| Стеклянная колонка длиной 25 см, внутренним диаметром 8-10 мм | |
| Стеклянные палочки | |
| Установка для перегонки растворителей | |

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, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности не более 80%.
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с флорисилом для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонке.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшими количеством KMnO_4 и прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Очистка ацетонитрила

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

7.1.3. Очистка n-гексана

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 поташом.

7.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.1. Исходный раствор альфа-циперметрина для градуировки (концентрация 100 мкг/см³) В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0.01 г альфа-циперметрина, растворяют в 50-70 см³ гексана, доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 4-х месяцев.

Растворы № 1-5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.2.2. Раствор № 1 альфа-циперметрина для градуировки (концентрация 1 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1.0 см³ исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.2.1.), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.2.3. Рабочие растворы №№ 2-5 альфа-циперметрина для градуировки (концентрация 0.01 - 0.1 мкг/см³).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0 см³ раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см³ (п. 7.2.2.), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией альфа-циперметрина 0.01, 0.02, 0.05 и 0.1 мкг/см³, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 2-х недель.

7.3. Приготовление растворов внесения для оценки полноты извлечения альфа-циперметрина

7.3.1. Исходный раствор альфа-циперметрина (концентрация 100 мкг/см³)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0.01 г альфа-циперметрина, растворяют в 50-70 см³ изопропилового спирта, доводят им же до метки, тщательно перемешивают.

7.3.2. Основной раствор альфа-циперметрина для внесения (концентрация 1 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1.0 см³ исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.3.1.), доводят до метки изопропиловым спиртом, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более 2-х недель.

Этот раствор используют для оценки полноты извлечения альфа-циперметрина из исследуемых образцов методом «внесено-найдено», а также контроля качества результатов измерений методом добавок.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ*сек) от концентрации альфа-циперметрина в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2 - 5.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

7.5. Подготовка колонки с флорисилом для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 8-10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 5 г флорисила в 15-20 см³ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1.5 см. Колонка готова к работе.

7.6. Проверка хроматографического поведения альфа-циперметрина на колонке с флорисилом

В круглодонную колбу вместимостью 10 см³ помещают 1 см³ раствора № 5 для градуировки с концентрацией альфа-циперметрина 0.1 мкг/см³, добавляют 2 см³ гексана, перемешивают и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.5. Промывают колонку 50 см³ гексана, элюат отбрасывают. Затем колонку промывают 70 см³ смеси гексан-этилацетат (95:5, по объему) со скоростью 1-2 капли в сек. Фракционно (по 10 см³) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 см³ гексана, анализируют содержание альфа-циперметрина по п. 9.3.

Фракции, содержащие альфа-циперметрин, объединяют и вновь анализируют.

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

ПРИМЕЧАНИЕ: Проверку хроматографического поведения альфа-циперметрина следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

8. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 10852-86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора», «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051-79 от 21.08.79).

Отобранные пробы семян и масла рапса хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике (4-6⁰С) не более 1 месяца. Для длительного хранения образцы семян, не предназначенные для изготовления масла, замораживают и хранят при температуре -18⁰С. Пробы масла, приготовленные в лаборатории, хранят в холодильнике не более 1 суток.

Перед анализом образцы семян измельчают.

9. Выполнение определения

9.1. Семена рапса

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных семян рапса массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 200-250 см³, вносят 50 см³ смеси ацетонитрил-вода (80:20, по объему) и помещают на встряхиватель на 30 мин.

Экстракт осторожно декантируют, фильтруя через бумажный фильтр «красная лента», в колбу для упаривания вместимостью 50 см³. Экстракцию повторяют еще дважды, используя по 50 см³ смеси ацетонитрил-вода (80:20, по объему). Экстракты объединяют.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Объединенный отфильтрованный экстракт, полученный по п. 9.1.1. и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40⁰С до водного остатка (~30 см³), внимательно следя за

процессом и не допуская переброса жидкости при вспенивании. Водный остаток переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³. Колбу ополаскивают 20 см³ дистиллированной воды, которую также переносят в делительную воронку. Вносят в воронку 5 г хлористого натрия, перемешивают до растворения соли, добавляют 30 см³ гексана, интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отделяют, переносят в мерный цилиндр вместимостью 100 см³ с шлифованной пробкой, фильтруя через слой безводного сульфата натрия толщиной 1.5 см, помещенный на бумажном фильтре «красная лента» в конусной воронке.

Объединенный в мерном цилиндре гексановый экстракт перемешивают. Измеряют объем, ½ его часть (эквивалентную 5 г семян) переносят в новую делительную воронку вместимостью 150-200 см³. Вносят 40 см³ ацетонитрила, насыщенного гексаном, интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения нижний ацетонитрильный слой отделяют, перенося в колбу для упаривания. Операцию экстракции повторяют еще дважды, используя по 40 и 30 см³ ацетонитрила, насыщенного гексаном.

Объединенный ацетонитрильный экстракт упаривают досуха при температуре не выше 40° и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.1.3.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с флорисилом

Остаток в круглодонной колбе, полученный по пп. 9.1.2. или 9.2.1., растворяют в 3 см³ гексана, помещая на ультразвуковую баню на 30-60 сек, и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.5. Колбу обмывают трижды порциями гексана по 3 см³, которые также наносят на колонку. Промывают колонку 50 см³ гексана, элюат отбрасывают. Альфа-циперметрин элюируют с колонки 50 см³ смеси гексан-этилацетат (95:5, по объему) со скоростью 1-2 капли в сек, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100 см³. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35°С, остаток в колбе растворяют 2,5 см³ гексана и анализируют содержание альфа-циперметрина по п. 9.3.

9.2. Масло рапса

9.2.1. Экстракция

Образец масла массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 200 – 250 см³, вносят 50 см³ ацетонитрила, подогретого на водяной бане до 30°С.

Смесь переносят в делительную воронку вместимостью 150-250 см³. Колбу ополаскивают 50 см³ гексана, раствор также переносят в делительную воронку, интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения слоев нижний ацетонитрильный слой осторожно декантируют в мерный цилиндр вместимостью 250 см³. Экстракцию альфа-циперметрина повторяют еще дважды порциями ацетонитрила по 50 см³. Объединенный экстракт, помещенный в мерный цилиндр, перемешивают, измеряют объем раствора, ½ его часть (эквивалентную 5 г масла) переносят в круглодонную колбу вместимостью 200-250 см³. Растворитель упаривают при температуре не более 35°C до маслянистого остатка, подвергают очистке по п. 9.1.3.

9.3. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф «Цвет 800», снабженный детектором электронного захвата ионов

Колонка стеклянная 1 м, внутренним диаметром 2 мм, заполненная 1%XE-60+1%SF-96 на Хромосорбе WHP (100-200 меш)

Температура детектора: 320⁰C

испарителя: 250⁰C

Температура термостата колонки 230⁰C

Скорость газа (азот) 35 см³/мин

Хроматографируемый объем: 1 мм³

Ориентировочное время выхода альфа-циперметрина: 225 сек.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор альфа-циперметрина с концентрацией 0.1 мкг/см³, разбавляют гексаном.

10. Обработка результатов анализа

Содержание альфа-циперметрина в пробе (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

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

A - концентрация альфа-циперметрина, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см³;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

172

$K = 2$, с учетом объема экстракта, взятого для анализа;

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 предела повторяемости (1):

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$$(\bar{X} \pm \Delta) \text{ мг/кг при вероятности } P=0.95,$$

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

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

*«содержание вещества в пробе менее 0,005 мг/кг»**

** - 0.005 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_0 должна удовлетворять условию:

$$C_0 = \Delta_{\lambda, \bar{X}} + \Delta_{\lambda, \bar{X}'},$$

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

$$\Delta_n = \pm 0,84 \Delta,$$

где Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры K_k рассчитывают по формуле:

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

где \bar{X}' , \bar{X} , C_0 среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п.11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

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

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

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

12. Разработчики

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Ларькина М.В. - ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора» (ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана),
Иванов Г.Е. - Роспотребнадзор.