Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств амидосульфурона в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2477—09

Издание официальное

Москва • 2009

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 амидосульфурона в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2477—09

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств амидосульфурона в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—16 с.

1. Разработаны Всероссийским НИИ защиты растений (Т. А. Назарова, О. Д. Микитюк, А. М. Макеев)

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 25 декабря 2008 г. №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 9 февраля 2009 г.

4. Введены в действие с 29 апреля 2009 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Технический редактор А. В. Терентьева

Подписано в печать 29.06.09

Формат 60x88/16 **Печ. л. 1,0**

Тираж 200 экз.

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, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
9 февраля 2009 г.
Дата введения: 29 апреля 2009 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

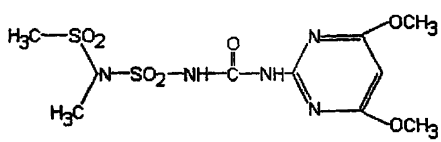
Определение остаточных количеств амидосульфурона в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2477—09

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации амидосульфурона в масле кукурузы в диапазоне концентраций 0,05—0,5 мг/кг.

Название вещества по ИСО: Амидосульфурон

Название вещества по ИЮПАК: 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-1-[(N-метил-N-метилсульфонил)аминосульфонил]-мочевина



$C_9H_{15}N_5O_7S_2$
Мол. масса: 369,4

Белый кристаллический порошок. Температура плавления: 160—163 °С. Давление паров при 25 °С: $2,2 \times 10^{-2}$ мПа. Коэффициент распределения *н*-октанол/вода: K_{OW} log*P* =1,63 (pH 2). Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: дихлорметан – 6,9, ацетон – 8,1, этилацетат – 3,0, метанол – 0,87, толуол – 0,256, изопропанол – 0,099; растворимость в воде (мг/дм^3): 3,3 (pH 3), 9 (pH 5,8) и 13500 (pH 10).

Нестабилен в кислой среде: период полураспада в воде при pH 5, 7, 9 составляет 33,9, 365 и 365 дней, соответственно.

В почве амидосульфурон относительно быстро разлагается (DT_{50} = 3—29 дней); скорость деградации зависит в основном от биологической активности почвы.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для мышей и крыс более 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс более 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс более 1 800 мг/м^3 воздуха. LC_{50} для рыб – > 320 мг/дм^3 (96 час.).

Амидосульфурон нетоксичен для птиц, рыб, земляных червей, почвенных микроорганизмов и пчел.

Гигиенические нормативы для амидосульфурона в России:

ДСД - 0,3 мг/кг массы тела человека; МДУ в масле кукурузы - 0,1 мг/кг.

Область применения

Амидосульфурон – избирательный гербицид системного действия из класса сульфонилмочевин. Механизм его действия связан с подавлением биосинтеза аминокислот с разветвленной цепью (валин, изолйцин), приводящего к прекращению клеточного деления и роста. Эффективно уничтожает однолетние и многолетние двудольные сорные растения, в т. ч. устойчивые к 2,4-Д и 2М-4Х, в посевах зерновых культур, кукурузы, льна и посадках картофеля. Избирательность действия амидосульфурона обусловлена повышенной скоростью его детоксикации в устойчивых видах. Применяется в России в качестве гербицида в составе смесевых препаратов на посевах зерновых колосовых культур, кукурузы и льна-долгунца с нормой расхода 5—10 г д.в./га.

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

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, %	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Кукуруза (масло)	от 0,05 до 0,1 вкл.	50	2,9	8,1	12,5
	более 0,1 до 0,5	25	2,7	7,6	11,7

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

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для $n = 20$, $P = 0,95$

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, %
Кукуруза (масло)	0,05	0,05—0,5	82,6	4,0	± 3,8

2. Метод измерений

Методика основана на определении амидосульфурона с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором. Контроль амидосульфурона в образцах кукурузного масла осуществляется по содержанию вещества после извлечения его из масла ацетонитрилом, очистки экстракта путем распределения действующего вещества между несмешивающимися растворителями при щелочных и кислых значениях pH и на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Perkin-Elmer, США)	Номер Госреестра 16848-03
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 2104
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ 7328
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-1 000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см	ГОСТ 29227

Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 5 $см^3$	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Амидосульфурон, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,4 % (Байер, Германия)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода бидистиллированная или деионизованная	ГОСТ 6702
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375
Калий фосфорнокислый двузамещенный, чда	ГОСТ 2493
Кислота орто-фосфорная, хч, 85,6 %	ГОСТ 6552
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794
Спирт метиловый (метанол), хч	ГОСТ 6995

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Ванна ультразвуковая, модель D-50, фирма Branson Instr. Co. (США)	
Воронки делительные вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки конусные диаметром 30—37 мм	ГОСТ 25336
Дефлегматор елочный	ГОСТ 9737
Иономер ЭВ-74	ГОСТ 22261—76
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 25 и100 $см^3$	ГОСТ 9737
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 м и внутренним диаметром 8—10 мм	
Колонка хроматографическая, стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Диасфер 110-С18 (5 мкм) (ЗАО «БиоХимМак СТ», Москва)	ТУ 4215-001-05451931—94
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169	

фирмы Buchi (Швейцария)	ТУ 25-11-917—74
Силикагель 60 (0,063—0,2 мм) для колоночной хроматографии (Мерк, Германия) I степени активности	
Стаканы химические вместимостью 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтры бумажные «красная лента»,	
Обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 6-09-2678—77
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 100 $мм^3$, модель Micrliter # 1710 (Hamilton,США)	

Допускается применение другого оборудования с аналогичными или лучшими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими веществами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостной 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 жидкостном 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 жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с силикагелем.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. 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.

7.1.2. Очистка н-гексана. Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания ее в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.1.3. Очистка силикагеля. Силикагель 60 (0,063—0,20 мм) для колоночной хроматографии встряхивают с двойным объемом очищенного ацетона и затем фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Силикагель на фильтре промывают 1,5 объемом ацетона и затем высушивают при температуре 130 °С в течение 5 ч.

7.2. Приготовление 2 М и 0,005 М растворов орто-фосфорной кислоты

Для получения 2 М раствора H_3PO_4 в мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ вносят 137 $см^3$ 85,6 %-ной орто-фосфорной кислоты, добавляют 500—600 $см^3$ деионизованной воды, перемешивают и доводят объем водой до метки.

Для получения 0,005 М раствора H_3PO_4 отбирают 2,5 $см^3$ приготовленного 2 М раствора орто-фосфорной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$, добавляют деионизованную воду до метки и перемешивают.

7.3. Приготовление 0,1 М раствора $K_2HPO_4 \times 3H_2O$

22,8 г $K_2HPO_4 \times 3H_2O$ растворяют в химическом стакане в 400 мл деионизованной воды, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$, добавляют деионизованную воду до метки и перемешивают.

7.4. Подготовка колонки с силикагеле для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 8—10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 5 г силикагеля I степени активности в 20 $см^3$ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают 20 $см^3$ смеси гексан–ацетон (1 : 9, по объему) и 30 $см^3$ смеси гексан–ацетон (2 : 3, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

7.5. Проверка хроматографического поведения амидосульфурона на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,1 $см^3$ градуировочного раствора № 1 амидосульфурона с концентрацией 10 мкг/$см^3$ в ацетонитриле (п. 7.8.2), раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 3 $см^3$ смеси гексан–ацетон (2 : 3, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.4. Промывают колонку 30 $см^3$ смеси гексан–ацетон (2 : 3, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Затем колонку промывают 100 $см^3$ смеси гексан-ацетон (1 : 9, по объему). Фракционно (по 10 $см^3$) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, вносят 1 $см^3$ подвижной фазы, подготовленной по п. 7.6, перемешивают и анализируют на содержание амидосульфурона по п. 9.4. Фракции, содержащие амидосульфурон, объединяют и вновь анализируют по п. 9.4. Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюента.

Примечание. Профиль вымывания амидосульфурона может меняться при использовании новой партии сорбента и растворителей.

7.6. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 450 $см^3$ ацетонитрила, 10 $см^3$ метанола и 540 $см^3$ 0,005 М водного раствора ортофосфорной кислоты (п. 7.2), перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.7. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.6) при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин не менее часа до установления стабильной базовой линии.

7.8. Приготовление градуировочных растворов

7.8.1. Исходный раствор амидосульфурона для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,010 г амидосульфурона, растворяют в 40—50 см^3 ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение месяца.

7.8.2. Раствор амидосульфурона № 1 для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора амидосульфурона с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.8.1), разбавляют ацетонитрилом до метки. Этот раствор используют для приготовления рабочих градуировочных растворов №№ 2—5.

Для приготовления проб масла с внесением при оценке полноты извлечения амидосульфурона из исследуемых образцов используют ацетоновый раствор амидосульфурона с концентрацией 5 мкг/см^3.

Градуировочный раствор № 1 хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение месяца.

7.8.3. Рабочие растворы №№ 2—5 амидосульфурона для градуировки (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 0,5, 1,0, 2,5 и 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1 амидосульфурона с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.8.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.6, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией амидосульфурона 0,05, 0,10, 0,25 и 0,5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

7.9. Установление градуировочной характеристики

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

В инжектор хроматографа вводят по 50 мм^3 каждого градуировочного раствора (п. 7.8.3) и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051-79 от 21.08.79) и правилами, определенными

ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб».

Масло хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре не выше 4 °С не более 3 месяцев. В некоторых случаях масло получают из зерна кукурузы экстракцией органическими неполярными растворителями (петролейный и диэтиловый эфиры) непосредственно перед проведением анализа.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция амидосульфурона

Образец масла массой 10 г вносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ ацетонитрила и содержимое интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз ацетонитрильный слой собирают в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$. Операцию экстракции масляной фазы повторяют еще два раза, используя по 25 $см^3$ ацетонитрила. Дальнейшую очистку объединенной ацетонитрильной фазы проводят по пп. 9.2 и 9.3.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К ацетонитрильному экстракту, полученному по п. 9.1 и помещенному в делительную воронку, прибавляют 30 $см^3$ гексана и воронку интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз гексановый слой отбрасывают, а ацетонитрильную фазу повторно обрабатывают 30 $см^3$ гексана при встряхивании, гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильную фракцию переносят в круглодонную колбу емкостью 100 мл и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С. Сухой остаток растворяют в 45 $см^3$ 0,1 М раствора K_2HPO_4. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$, приливают 15 $см^3$ хлористого метилена, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После расслоения органическую фазу отбрасывают, а водную фракцию еще дважды обрабатывают хлористым метиленом порциями по 15 $см^3$. Водную фракцию переносят в химический стакан, подкисляют 2 М орто-фосфорной кислотой до pH 3, контролируя кислотность раствора с помощью иономера. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$, приливают 15 $см^3$ хлористого метилена, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения слоев органическую фазу фильтруют через 1 см слой хлопковой ваты в мерный цилиндр вместимостью 100 $см^3$. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 15 $см^3$ хлористого метилена.

Измеряют объем объединенной органической фазы и 1/10 его часть (эквивалентна 1 г образца) переносят в круглодонную колбу вместимостью 25 $см^3$. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Сухой остаток в колбе, полученный по п. 9.2, растворяют в 1,8 $см^3$ ацетона, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, добавляют 1,2 $см^3$ гексана, перемешивают, вновь помещают в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку с силикагелем, подготовленную по п. 7.4. Колбу обмывают 5 $см^3$ смеси гексан–ацетон (2 : 3, по объему), которые также наносят на колонку. Колонку промывают 25 $см^3$ смеси гексан–ацетон (2 : 3, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Амидосульфурон элюируют с колонки 100 $см^3$ смеси гексан–ацетон (1 : 9, по объему), отбрасывая первые 20 $см^3$ элюата и собирая последующие 80 $см^3$ элюата непосредственно в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ подвижной фазы для ВЭЖХ, подготовленной по п. 7.6, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и анализируют на содержание амидосульфурона по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором (фирма Knauer, Германия)

Колонка стальная длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Диасфер 110-С18, зернением 5 мкм

Температура колонки:	комнатная
Подвижная фаза:	ацетонитрил-метанол-0,005 М-орто-фосфорная кислота (45 : 1 : 54, по объему)
Скорость потока элюента:	0,5 $см^3$/мин
Рабочая длина волны:	233 нм
Чувствительность:	0,01 ед. абсорбции на шкалу
Объем вводимой пробы:	50 $мм^3$
Время удерживания амидосульфурона	9,6 мин.
Линейный диапазон детектирования:	2,5—25 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,5 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

Альтернативная неподвижная фаза: Hipersil ODS, колонка длиной 25 см и внутренним диаметром 4,6 мм.

Время выхода амидосульфурона: около 12 мин

10. Обработка результатов анализа

Содержание амидосульфурона рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \times A \times V}{H_0 \times m}, \text{ где}$$

X – содержание амидосульфурона, мг/кг;

H_1 – высота пика образца, мм;

H_0 – высота пика стандарта, мм;

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

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

m – масса анализируемой части образца, г (для масла – 1 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):

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

X_1 и 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;

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

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 нижней границы определения» < 0,05 мг/кг для кукурузного масла.*

**- 0,05 мг/кг – предел обнаружения для масла кукурузы.*

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 с применением метода 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), мг/кг, при этом:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Контрольный параметр процедуры $K_л$ рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X'}$, $\overline{X}$, $C_д$ – 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_K) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_K| \le K \qquad (2)$$

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)

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

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

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

14. Разработчики

Назарова Т. А., науч. сотр., канд. биол. наук; Микитюк О. Д., ст. науч. сотр., канд. биол. наук; Макеев А. М., зав. лаб., канд. биол. наук.

Приложение

Таблица

Полнота определения амидосульфуроиа в модельных матрицах (n = 5)

Матрица	Внесено, мг/кг	Открыто, %	Доверительный интервал среднего, %
Масло кукурузы	0,05	79,0	± 3,3
	0,10	81,1	± 3,1
	0,25	83,5	± 3,1
	0,50	86,6	± 2,3

gost.e-ecolog.ru