Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств гимексазола в воде, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2381—08

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 гимексазола в воде, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии

Методические указания

МУК 4.1.2381-08

ББК 51.21
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств гимексазола в воде, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 16 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» (Калинин В.А., Калинина Т.С., Довгилевич Е.В., Довгилевич А.В., Устименко Н.В.)

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно – эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 3 апреля 2008 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко « 2 » июля 2008 г.

4. Введены в действие с 3 сентября 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

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.

Тиражировано 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

2 июля 2008 г.
Дата введения: 3 сентября 2008 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

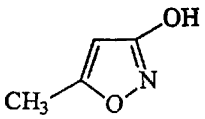
Определение остаточных количеств гимексазола в воде, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2381-08

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Гимексазола в воде в диапазоне 0,001-0,05 мг/дм^3; а также уровня остаточных количеств в ботве и корнеплодах сахарной свеклы в диапазоне 0,01 – 0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: Гимексазол.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 5-метилизоксазол-3-ол.



Эмпирическая формула: $C_4H_5NO_2$
Молекулярная масса 99,08.
Агрегатное состояние: игольчатые кристаллы.
Цвет, запах: бесцветный, без запаха.

Давление насыщенного пара: 182 мПа при 25°С.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25°С: K_{ow} logP = 0,48.

Растворимость в воде при 20°С – 58,2 – 67,8 мг/ дм^3 (pH 3 - 9).

Растворимость в органических растворителях г/дм^3: ацетоне – 730; дихлорметане – 602; этилацетате - 437; н-гексане - 12,2.

Вещество термо- и фотостабильно, слабо разрушается под действием кислот и щелочей. В почве превращается в 5-метил-2-(3H)-оксазолон с периодом полураспада 2-25 дней.

Краткая токсикологическая характеристика: Гимексазол относится к малоопасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ (крысы) 3909-4678 мг/кг), к умеренно опасным веществам по ингаляционной [$ЛК_{50}$ (4 час) для крыс > 2470 мг/м^3 воздуха] и к малоопасным веществам по накожной ($ЛД_{50}$ для крыс > 10000 мг/кг) токсичности. Раздражает слизистые оболочки глаз, но не раздражает кожу. Побочных отрицательных эффектов не выявлено.

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД 0,01 мг/кг/сут., ПДК в воде 0,002 мг/л. Остаточные количества Гимексазола в свекле, горохе и рисе не допускаются.

Гимексазол - системный фунгицид, подавляющий возбудителей заболеваний растений, инфекционное начало которых находится в и на семенах. Фунгицид рекомендуется для обработки семян сахарной свеклы против корнееда всходов с нормой расхода 4-5 кг д.в./т.

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 Таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры для Гимексазола

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	0,01-0,05	50	3	7	9
	0,001-0,01	100	6	17	21
	0,001 – 0,005	150	12	34	42
Ботва и корнеплоды сахарной свеклы	0,01-0,1	50	6	17	21

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

Таблица 2

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

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	0,001	0,001-0,05	77,1	2,3	± 3,7
Корнеплоды свеклы	0,01	0,01-0,1	76,0	1,5	± 2,3
Ботва свеклы	0,01	0,01-0,1	80,0	1,9	± 3,2

2. Метод измерения

Метод основан на газохроматографическом определении Гимексазола с использованием термоионного детектора на фосфор после экстракции его из матрицы органическим растворителем, перераспределения между двумя несмешивающимися растворителями, дериватизации Гимексазола до эфира О,О-диэтилтиофосфорной кислоты и очистки продукта дериватизации на колонке с Флоризилом.

Идентификация проводится по времени удерживания. Количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора колонки и условий программирования температуры. Определению Гимексазола методом ГЖХ могут мешать коэкстрактивные вещества фенольного типа, извлекаемые из корнеплодов сахарной свеклы после их длительного хранения. Поэтому рекомендуется проводить контроль за содержанием остаточных количеств Гимексазола в образцах сахарной свеклы сразу после ее уборки.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические «OHAUS», Σ 11140.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г «ACCULAB» V600.

Колбы мерные на 25, 50, 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц на 10 $мм^3$, ТУ 2.833.106.

Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$, ГОСТ 20292-74.

Хроматограф газовый Цвет-600" с термоионным детектором с пределом детектирования по фосфору в метилпаратионе - 2 х 10^{-13} $г/см^3$.

Хроматограф газовый «Кристалл 2000м» с термоионным детектором с пределом детектирования по фосфору в метилпаратионе не выше 5 10^{-14} $г/см^3$и приспособлениями для капиллярной колонки.

Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт Гимексазола, фирма Санкио с содержанием д.в. 98,4%.

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74

Аммиак, водный, чда, ГОСТ 3760-79

Ацетон, хч, ГОСТ 2603-71

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

н-Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78

Диэтиловый эфир, хч, ГОСТ 6265-74

Диэтилхлортиофосфат, 97%, Aldrich Chemical Co., Inc. (**Высокотоксичен! Чувствителен к действию влаги. Соблюдать осторожность при работе!)**

Диэтилхлортиофосфат 0,2% раствор в ацетоне.

Калий углекислый, ч., ГОСТ

Калий углекислый, 25% водный раствор.

Натрий сернокислый, б/в, чда, ГОСТ 4166-76

Натрий хлористый, чда, ГОСТ 4233-77

Полиэтиленгликоль, 1% раствор в эфире.

Соляная кислота, ч, ГОСТ 3118-77

Соляная кислота 2н водный раствор.

Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60 - 80 меш, фирма «Агрос Органикс», Бельгия, код 205450010.

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1».

Баня водяная, ТУ 46-22-603-75

Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, NALGENE.

Воронки делительные на 250 $см^3$, ГОСТ 10054-75.

Воронки химические для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Испаритель ротационный Rotavapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма Буши;

Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 $см^3$, КПШ-100, КПШ-250, ГОСТ 10394-72.

Концентраторы круглодонные на 250 $см^3$, ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная 5% OV-17 на Хроматоне N-AW-DMCS.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая DB-1701 длиной 15 м с внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм

Насос диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

Фильтры бумажные "Красная лента", ТУ 6-09-1678-86.

Холодильник стеклянный лабораторный, ХШТ, ГОСТ 9499-70

Центрифуга MPW-350e с набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$.

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 электро-

установками 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 $(20\pm5)^0$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. Подготовка и кондиционирование колонки для газожидкостной хроматографии

Готовую насадку (5% OV-17 на Хроматоне N-AW-DMCS или 5% SE-30 на Хроматоне N-AW) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 280°С.

7.3. Приготовление рабочих растворов

7.3.1. Приготовление стандартных растворов

Взвешивают 50 мг Гимексазола в мерной колбе на 50 см^3, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 1 с концентрацией 1 мг/см^3). Методом последовательно-

го разведения готовят раствор в ацетоне с концентрацией 10 мкг/см^3 (стандартный раствор № 2).

Стандартные растворы № 1 и 2 можно хранить в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.3.2. Дериватизация Гимексазола до О,О-диэтил-О-(5-метил-3-изоксазолил)-тиофосфата

Для получения калибровочных растворов отбирают в концентратор 1 см^3 стандартного раствора № 2 с концентрацией 10 мкг/см^3 в ацетоне, прибавляют 0,05 см^3 25 % раствора углекислого калия, 2 см^3 0,2 % раствора диэтилхлортиофосфата в ацетоне, 1 см^3 ацетона и плотно закрывают концентратор стеклянной пробкой. Концентратор помещают на водяной бане при температуре 45°С и выдерживают в течение 15 минут. **Внимание! Вещество очень летуче! Следить за герметичностью сосуда!**

Вводят в хроматограф по 2,5 мм^3 каждого из полученных растворов, измеряют высоту пиков и строят график зависимости высоты пика от концентрации Гимексазола.

7.3.3. Приготовление калибровочных растворов.

По окончании дериватизации сосуд охлаждают (концентрация Гимексазола в полученном растворе - 2,5 мкг/ см^3) и методом последовательного разбавления готовят стандартные растворы с концентрациями по Гимексазолу 1,25; 0,5; 0,25, 0,125 и 0,05 мкг/мл.

7.4. Построение градуировочного графика

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Гимексазола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5-ти растворам для градуировки с концентрацией 1,25; 0,5; 0,25, 0,125 и 0,05 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 или 2,5 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ от концентрации Гимексазола в растворе в мкг/см^3. (рис. 1).

2.3.5. Подготовка колонки для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают примерно 5 г Флоризила с размером зерен 60-100 меш и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента высотой 5 см. Сверху на Флоризил насыпают 1 г безводного сульфата натрия. Колонку промывают последовательно 20 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 2:1 и 10 $см^3$ гексана и оставляют на сутки при комнатной температуре для высушивания.

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 21.08.79 г., а также в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28736-90 «Корнеплоды кормовые».

Пробы воды хранят в герметично закрытой стеклянной таре в холодильнике при температуре 0-4 ^{0}С.

Пробы ботвы и корнеплодов свеклы хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0-4 ^{0}С в течение до 3-х суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре -18^{0}С до 2-х лет.

Перед анализом корнеплоды размораживают и измельчают на терке. Ботву измельчают.

9. Проведение определения

9.1. Вода

Помещают в делительную воронку 200 $см^3$ воды, подкисляют 2н раствором соляной кислоты до pH 2 и добавляют 80 г (8 чайных ложек) хлорида натрия. Экстрагируют образец 100 $см^3$ диэтилового эфира путем встряхивания воронки в течение 2-х минут. Собирают органический слой в концентратор, пропуская его через безводный сульфат натрия. Водный слой вновь помещают в делительную воронку и экстракцию повторяют дважды с тем же объемом эфира (общий объем экстракта - 300 $см^3$).

В концентратор с экстрактом приливают 1 $см^3$ 1% раствора полиэтиленгликоля в диэтиловом эфире и упаривают растворитель на рота-

ционном вакуумном испарителе при температуре не выше 35°С до объема 0,5 - 1 см^3. **Остаток растворителя удаляют током воздуха или азота при комнатной температуре. При нарушении режима упаривания возможны большие потери Гимексазола ввиду его высокой летучести. Данный режим упаривания необходимо соблюдать и при анализе Гимексазола в других средах.**

К остатку в концентраторе добавляют 2 см^3 0,2 % раствора диэтилхлортиофосфата в ацетоне и 0,05 см^3 25 % раствора карбоната калия, плотно закрывают концентратор стеклянной пробкой и выдерживают пробу на водяной бане при температуре 45°С в течение 15 минут. После охлаждения пробы добавляют в концентратор 2 см^3 ацетона и смесь перемешивают. Вводят в хроматограф 1,0 - 2,5 мм^3 пробы.

9.2. Корнеплоды и зеленая масса сахарной свеклы

Образец корнеплодов сахарной свеклы массой 50 г (или 25 г зеленой массы) помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 см^3 с пришлифованной пробкой, приливают 100 см^3 ацетона и экстрагируют Гимексазол на аппарате для встряхивания в течение 30 минут. Затем содержимое колбы фильтруют в концентратор через бумажный фильтр методом декантации. Повторяют процесс экстракции дважды, при этом для корнеплодов используют две порции по 100 см^3 ацетона, а для зеленой массы - по 50 см^3. Экстракты объединяют в концентраторе. К объединенному экстракту добавляют 1 см^3 25% водного раствора углекислого калия и упаривают растворитель на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35°С. Водный остаток из концентратора переносят в делительную воронку, обмывают концентратор двумя порциями по 50 см^3 дистиллированной воды при анализе корнеплодов и по 25 см^3 при анализе зеленой массы. Добавляют в воронку 1 г двууглекислого натрия, 10 г хлористого натрия и смесь тщательно перемешивают. Прибавляют 100 см^3 диэтилового эфира и смесь встряхивают в воронке 1-2 минуты. Органический верхний слой отбрасывают. Очистку эфиром повторяют еще два раза, используя тот же объем растворителя. Водный раствор подкисляют в воронке 2н раствором соляной кислоты до pH 2, добавляют 10 г твердого хлористого натрия и экстрагируют Гимексазол диэтиловым эфиром трижды порциями по 100 см^3. Эфирный экстракт собирают в концентратор, пропуская его после разделения слоев в воронке через безводный сульфат натрия. Добавляют в концентратор 1 см^3 1% раствора полиэтиленгликоля в диэтиловом

эфире и выпаривают растворитель досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35°С.

При анализе корнеплодов к остатку в концентраторе добавляют 2 см^3 0,2 % раствора диэтилхлортиофосфата в ацетоне, 2 см^3 ацетона, 0,05 см^3 25 % водного раствора углекислого калия, плотно закрывают концентратор стеклянной пробкой и выдерживают пробу на водяной бане при температуре 45°С в течение 45 минут.

При анализе зеленой массы к остатку в концентраторе добавляют 2 см^3 0,2 % раствора диэтилхлортиофосфата в ацетоне, 0,05 см^3 25 % водного раствора углекислого калия, плотно закрывают концентратор стеклянной пробкой и выдерживают пробу на водяной бане при температуре 45°С в течение 30 минут.

После охлаждения раствор из концентратора переносят на хроматографическую колонку с Флоризилом, подготовленную, как указано в разделе 2.3.5. и пропускают через колонку 6 см^3 гексана и 14 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 85:15. Элюат собирают в концентратор и выпаривают растворитель досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35°С.

Добавляют в концентратор при анализе корнеплодов 4 см^3 ацетона, а при анализе ботвы 2 см^3 и вводят в хроматограф 1 - 2,5 мм^3 пробы.

9.3. Условия хроматографирования

Набивные колонки.

Хроматограф "Цвет-600" с термоионным детектором в режиме детектирования фосфора (предел детектирования - 2 х 10^{-13} г/см^3 по фосфору в метилпаратионе).

Рабочая шкала электрометра 32х10^{10} или 64х10^{10}. Скорость движения ленты самописца 300 мм/час.

Колонка стеклянная, спиральная, длиной 1 м, внутренний диаметр 3 мм, заполненная 5% OV-17 на Хроматоне N- AW - DMCS (0,16-0,20 мм).

Температура испарителя - 250°С, термостата колонки 165°С, переходной камеры - 320°С.

Газовый режим: азот - 30; водород - 14; воздух - 180 см^3/мин.

Абсолютное время удерживания - 4 мин 00 сек.

Объем вводимой пробы – 2,5 мм^3.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,1-5,0 нг.

Альтернативная фаза: 5% SE-30 на Хроматоне N-AW (0,20-0,25 мм), длина колонки 1 м.

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

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрациями Гимексазола 2 мкг/см^3 соответственно, разбавляют.

Капиллярные колонки.

Хроматограф «Кристалл 2000 м» с термоионным детектором с пределом детектирования по фосфору в метафосе не выше $5 \cdot 10^{-14}$ г/см^3.

Колонка капиллярная кварцевая, длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, жидкая фаза DB-1701.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 120°С, выдержка 4 минуты; нагрев колонки по 4 градуса в минуту до температуры 160°С, выдержка 5 минут; нагрев колонки – 40 градусов в минуту до температуры 200°С выдержка 5 минут.

Температура испарителя - 260°С, детектора - 320°С.

Газовый режим – Splitless.

Газ-носитель – гелий. Минимальный расход гелия – 20 см^3/мин; длительность сброса – 1 мин.

Газ 1 – гелий, расход – 0,5 см^3/мин, линейная скорость – 21 см/сек, давление на входе – 26,01 кПа.

Газ 2 – гелий (продувка испарителя). Сброс 1:100, начало сброса – 5 сек, расход – 50 см^3/мин.

Газ 3 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 35 см^3/мин.

Продувка системы после анализа при температуре 200°С в течение 5 минут; продувка детектора азотом – 60 мл/мин; продувка испарителя гелием – 60 см^3/мин.

Расход водорода – 14 см^3/мин., расход воздуха – 180 см^3/мин.

Абсолютное время удерживания Гимексазола – 15 мин 42 сек – 15 мин 50 сек.

Объем вводимой пробы – 1 мм^3.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,05 – 0,5 нг.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией 0,5 мкг/см^3, разбавляют.

10. Обработка результатов анализа

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Гимексазола в пробах воды, зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V}{H_0 \cdot m \cdot 100} \cdot P$$

X - содержание Гимексазола в пробе, мг/кг;

H_1 - высота пика образца, мм;

H_0 - высота пика стандарта, мм;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования (мл);

m - масса или объем анализируемого образца, г или мл.

P - содержание Гимексазола 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 (1):

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

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:

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

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

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

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 0,01мг/кг»*

* - 0.01 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:

$$C_д = \Delta_{л\bar{X}} + \Delta_{л\bar{X}'},$$

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:

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$,

где Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д,$$

где $\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компо-

нента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля К 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:

$$|K_к| \leq K, \qquad (2)$$

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)

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

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

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

14. Разработчики

Калинин В.В., профессор, канд. с-х. наук; Довгилевич Е.В., ст.н.сотр., канд. биол. наук; Довгилевич А.В. ст.н. сотр., канд. хим. наук; Калинина Т.С., ст.н.сотр., канд. с-х. наук, Устименко Н.В., ст.н. сотр., канд. биол. наук.

ФГОУ ВПО Российский Государственный Аграрный Университет – МСХА имени К.А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов».

127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1.

(495) 976-37-68, факс (495) 976-43-26.

gost.e-ecolog.ru