Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пропиконазола в плодах и соке цитрусовых методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3346—16

Издание официальное

Москва • 2016

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 пропиконазола в плодах и соке цитрусовых методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3346—16

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств пропиконазола в плодах и соке цитрусовых методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1510—4

1. Разработаны сотрудниками ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, М. В. Ларькина, О. Е. Егорченкова, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 17 декабря 2015 г. № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 3 марта 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 27.12.16

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0
Тираж 125 экз. Заказ 78

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2016
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
3 марта 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пропиконазола в плодах и соке цитрусовых методом капиллярной газожидкостной хроматографии

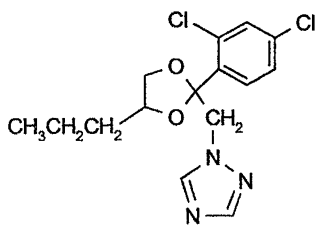
Методические указания МУК 4.1.3346—16

Свидетельство об аттестации № РОСС RU.0001.310430/0228.06.04.15.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации пропиконазола в цитрусовых (плоды, сок) в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Пропиконазол (±)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-илметил]-1*H*-1,2,4-триазол (ИЮПАК).



$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$

М.в. 342,2.

Вязкая жидкость с умеренным масляно-сладким ароматом. Температура воспламенения > 250 °С. Плотность 1,279 г/см^3 при 20 °С. Давление паров $5,6 \times 10^{-2}$ мПа (при 25 °С). Растворимость в воде 176,5 мг/л (25 °С, pH 7). Хорошо растворим в большинстве органических растворителях. Устойчив к гидролизу, при 150 °С не наблюдается разложения.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1 411 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 24 471,2 мг/кг.

Область применения. Пропиконазол – системный фунгицид широкого спектра защитного действия.

1. Погрешность измерений

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm\delta$, %, $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, %
Плоды цитрусовых	от 0,02 до 0,2 вкл.	50	4,1	5,8	12	16
Сок	от 0,02 до 0,2 вкл.	50	3,1	4,3	9	12

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

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Плоды цитрусовых	0,02	0,02—0,2	89,1	5,33	2,83
Сок	0,02	0,02—0,2	89,0	3,60	1,92

2. Метод измерений

Метод основан на определении пропиконазола с использованием капиллярной газожидкостной хроматографии с электронно-захватным детектором после извлечения вещества из анализируемых образцов ацетонитрилом и очистки экстрактов на патроне, заполненном силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электронно-захватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Газовый хроматограф с масс-селективным детектором и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 420 г и пределом допустимой погрешности ± 0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 200, 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц вместимостью 10 $мм^3$	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Пропиконазол, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 97,2 %	
Азот газообразный (чистота 99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан (гексан), для хроматографии	ТУ 6-09-06-657—84
Дихлорметан, осч	ТУ 2631-013-44493179—98
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Кислота соляная (хлороводородная), хч	ГОСТ 3118—77
Натрия гидроокись (гидроксид натрия), хч	ГОСТ 4328—77
Натрий сернокислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат), хч	ГОСТ 83—79
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующей дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Баня водяная	
Баня ультразвуковая	
Бумажные фильтры средней плотности	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронка делительная вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Гомогенизатор бытовой	
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 500 $см^3$	ГОСТ 9737—93

Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 150 см^3	ГОСТ 9737—93
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Патроны для твердофазной экстракции (картриджи) с силикагелем	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические с носиком вместимостью 100, 150 и 250 см^3	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 50 % – фенилполисилоксан, 50 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,5 мкм)	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	

Примечание. Допускается применение 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—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН

2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

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

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, прошедших обучение, освоивших методику, владеющих техникой, имеющих опыт работы на газовом хроматографе и подтвердивших соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;

• выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики, приготовление смесей растворителей для экстракции и очистки экстрактов на концентрирующем патроне, подготовка концентрирующего патрона, проверка хроматографического поведения пропиконазола на нем.

7.1. Очистка органических растворителей

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

7.1.2. Ацетонитрил. Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно пе-

ред употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила 10 г карбоната калия).

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

7.2. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М раствор)

Для приготовления раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М раствор) в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 8,3 см^3 соляной кислоты, доводят до метки водой, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 12,5 моль/дм^3 (12,5 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают (50 ± 0,1) г гидроксида натрия, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.4. Приготовление смеси для очистки экстрактов на патроне для твердофазной экстракции гексан–ацетон (объемное соотношение 8 : 2)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 80 см^3 гексана и 20 см^3 ацетона, перемешивают.

7.5. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.5.1. Исходный раствор пропиконазола для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г пропиконазола, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят им до метки, тщательно перемешивают.

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

7.5.2. Рабочий раствор № 1 пропиконазола для градуировки и внесения (концентрация 10,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/см^3 (п. 7.5.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор для градуировки и внесения № 1 с концентрацией пропиконазола 10,0 мкг/см^3.

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

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено» и контроля качества результатов измерений методом добавок.

7.5.3. Рабочие растворы № 2—5 пропиконазола для градуировки (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 см^3 рабочего раствора № 1 для градуировки и внесения с концентрацией 10,0 мкг/см^3 (п. 7.5.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрациями пропиконазола 0,05; 0,1, 0,2 и 0,5 мкг/см^3.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика от концентрации пропиконазола в растворе, 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. 9.3. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков пропиконазола.

7.7. Подготовка концентрирующего патрона

Патрон устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума и кондиционируют 10 см^3 гексана. Скорость потока растворителей через патрон не должна превышать 2 см^3/мин, при этом нельзя допускать высыхания поверхности патрона. Патрон готовят непосредственно перед использованием.

7.8. Проверка поведения пропиконазола на концентрирующем патроне

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1,0 см^3 раствора № 5 пропиконазола для градуировки с концентрацией 0,5 мкг/см^3 (п. 7.5.3), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 2,5 см^3 гексана, помещая на ультразвуковую баню на 40—60 с, затем наносят на подготовленный концентрирующий патрон (п. 7.7). Патрон промывают 5 см^3 гексана, элюат отбрасывают.

Пропиконазол элюируют с патрона 10 см^3 смеси гексан–ацетон (объемное соотношение 8 : 2), отбирая фракционно (по 5 см^3), элюат

упаривают, остатки растворяют в 4 $см^3$ этилацетата, анализируют содержание пропиконазола по п. 9.3.

Фракции, содержащие пропиконазол, объединяют и вновь анализируют. Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с патрона и необходимый для очистки объем элюента.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТ 4427—82 «Апельсины. Технические условия», ГОСТ 4428—82 «Мандарины. Технические условия», ГОСТ 4492—82 «Лимоны. Технические условия», «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79).

Отобранные пробы цитрусовых хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике в темноте не более 7 дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С. Перед анализом пробы измельчают с помощью гомогенизатора.

Пробы сока анализируют в день изготовления.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

Образцы измельченных плодов цитрусовых или сока с мякотью массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ ацетонитрила и выдерживают на аппарате для встряхивания 30 минут. Смесь отфильтровывают на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр средней плотности. Операцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 30 $см^3$ ацетонитрила. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера.

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в колбу для упаривания и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха.

К сухому остатку добавляют 50 $см^3$ 0,1 М соляной кислоты, тщательно перемещивают, затем помещают его в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$. Доводят pH раствора до 8—9 с помощью 12,5 М раствора гидроксида натрия, добавляя раствор по каплям.

Вещество экстрагируют дихлорметаном 3 раза по 2 минуты, используя каждый раз по 30 $см^3$, каждый раз фильтруя его через безводный сульфат натрия в колбу для упаривания вместимостью 250 $см^3$.

Экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Сухой остаток, полученный после упаривания экстракта сока цитрусовых, растворяют в 4 $см^3$ гексана и хроматографируют в условиях, изложенных в п. 9.3. Для анализа плодов цитрусовых сухой остаток растворяют в 2,5 $см^3$ гексана и подвергают очистке на концентрирующем патроне по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта плодов цитрусовых на концентрирующем патроне

Экстракт, полученный по п. 9.1 (растворенный в 2,5 $см^3$ гексана) наносят на подготовленный по п. 7.7 концентрирующий патрон со скоростью не более 2 $см^3$/мин, элюат отбрасывают. Патрон промывают 5 $см^3$ гексана, элюат отбрасывают, действующее вещество смывают 10 $см^3$ смеси гексан–ацетон (объемное соотношение 8 : 2). Элюат собирают в колбу для упаривания, упаривают досуха при температуре не выше 40 °С, сухой остаток растворяют в 4 $см^3$ ацетона и хроматографируют в условиях, изложенных в п. 9.3.

9.3. Условия хроматографирования

9.3.1. Газовый хроматограф, снабженный электронно-захватным детектором с пределом детектирования по линдану 5 · 10^{-14} г/с.

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 50 % – фенилполисилоксан, 50 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,5 мкм).

Температура: детектора – 320 °С;
испарителя – 270 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 200 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 2 градуса в минуту до температуры 230 °С, выдержка 1 мин, затем нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Газ 1 (азот): давление 95 кПа, скорость 39,987 см/с, поток 1,847 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 3; сброс 5,5 $см^3$/мин, с первой минуты – 20,0 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,2—2,0 нг.

9.3.2. Хроматограф газовый с масс-селективным детектором (метод подтверждения).

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 15 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполи-

силоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: квадруполя – 150 °С, источника – 230 °С, переходной камеры – 280 °С.

Температура испарителя: 270 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 180 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 230 °С, выдержка 5 минут.

Газ 1 (гелий): поток в колонке 0,8602 $см^3$/мин.

Давление: 12,297 *psi*.

Средняя линейная скорость: 28,359 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Режим сканирования – *SIM*, *m/z*: 69, 173, 259.

Линейный диапазон детектирования: 0,2—2,0 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор пропиконазола с концентрацией 0,05 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном не более чем в 50 раз.

10. Обработка результатов анализа

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

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

X – содержание пропиконазола в пробе, мг/кг;

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

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

m – масса анализируемого образца, г.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

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

«*содержание пропиконазола в пробе менее 0,02 мг/кг*»*.

* 0,02 мг/кг – предел обнаружения пропиконазола в плодах и соке цитрусовых.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание пропиконазола в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,05 до 0,5 мкг/см^3.

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

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

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

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

B – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, % (равен 10 % при $P = 0{,}95$).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов пропиконазола, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.5.

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:

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

$\pm\Delta_{л.\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л.\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг, при этом:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

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

та в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (3)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (3) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R \text{, где} \qquad (4)$$

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

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

gost.e-ecolog.ru