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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в воде, почве, сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2903—11; 4.1.2904—11; 4.1.2909—11; 4.1.2912—11

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21+51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в воде, почве, сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—84 с.

1. Разработаны: Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева; Учебно-научным консультационным центром «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 2.06.2011 № 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 12 июля 2011 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

Редактор Н. Е. Акопова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 31.01.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 5,25

Тираж 200 экз. Заказ 3

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Определение остаточных количеств Биксафена в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2903—11 4

Определение остаточных количеств Ципросульфамида в воде, почве, зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2904—11 21

Определение остаточных количеств Тиенкарбазон-метила в воде, почве, зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2909—11 44

Определение остаточных количеств Пироксулама в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2912—11 65

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
12 июля 2011 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Ципросульфамида в воде, почве, зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

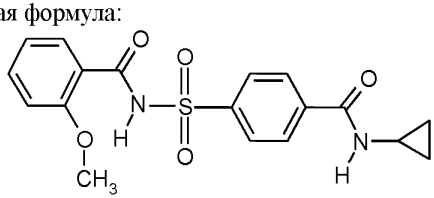
Методические указания
МУК 4.1.2904—11

Свидетельство о метрологической аттестации от 25.04.2011 № 0086.25.04.11.

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Ципросульфамида в воде в диапазоне 0,005—0,050 мг/дм^3 и в почве в диапазоне 0,01—0,10 мг/кг, а также уровня его остаточных количеств в зеленой массе кукурузы в диапазоне 0,02—0,20 мг/кг, в зерне и масле кукурузы в диапазоне 0,01—0,10 мг/кг.

Название действующего вещества по ИЮПАК: *N*-{[(4-циклопропилкарбамоил)фенил]сульфо-нил}-2-метоксибензамид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{18}H_{18}N_2O_5S$.

Молекулярная масса: 374.

Агрегатное состояние: порошок.

Цвет, запах: белый с легким характерным запахом.

Давление паров: $5{,}72 \times 10^{-9}$ Па (при 20 °С); $1{,}10 \times 10^{-8}$ Па (при 25 °С); $2{,}19 \times 10^{-7}$ Па (при 50 °С).

Коэффициент распределения октанол–вода: logP K_{ow} = 1,77 (pH 4), logP K_{ow} = –0,80 (pH 7), logP K_{ow} = –1,81 (pH 9).

Температура плавления: выше 450 °С.

Растворимость в воде (мг/дм^3, при 20 °С): при pH 4 – 0,0034; pH 5,1 – 0,0125; pH 6,9 – 1,09; pH 8,1 – 26,1.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 20 °С): ацетон – 3,1; н-гексан < 0,001; диметилсульфоксид > 200; дихлорметан – 3,5; толуол – 0,0047; этанол – 0,47; этилацетат – 0,51.

Стабилен в водных растворах при pH 3—10 и температуре 22 °С до 20 месяцев.

Краткая токсикологическая характеристика. Ципросульфамид относится к малоопасным по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг), но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 ч) более 3 513 мг/м^3).

Область применения препарата. Ципросульфамид – антидот, обеспечивающий достаточно высокий уровень толерантности культуры к гербицидному препарату.

В России гигиенические нормативы не установлены.

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.

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

Таблица 1

Метрологические параметры для Ципросульфамида

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Показатель точности (граница относительной погрешности), ± δ, %, P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	0,005—0,01 вкл	40	2,22	6,18	8,65
	0,01—0,05 вкл	30	1,76	4,88	6,83
Почва	0,01—0,1 вкл	50	3,62	10,06	14,08
Зеленая масса кукурузы	0,02—0,1 вкл	50	1,62	4,50	6,31
	0,1—0,2 вкл	25	2,72	7,55	10,57
Зерно кукурузы	0,01—0,1 вкл	50	4,18	11,63	16,28
Масло кукурузное	0,01—0,1 вкл	50	3,35	9,30	13,02

Таблица 2.

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

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг (мг/дм^3)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	0,005	0,005—0,05	93,89	2,04	2,53
Почва	0,01	0,01—0,1	81,52	4,28	5,25
Зеленая масса кукурузы	0,02	0,02—0,2	74,01	3,10	4,19
Зерно кукурузы	0,01	0,01—0,1	77,36	4,88	6,06
Масло кукурузное	0,01	0,01—0,1	80,91	2,08	2,57

2. Метод измерений

Метод основан на определении Ципросульфамида с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением

между двумя несмешивающимися фазами, на колонках с окисью алюминия и концентрирующих патронах Диапак С, Диапак Диол и Диапак Амин.

Идентификация веществ проводится по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором состава подвижной фазы и выбором колонок различной полярности.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические «OHAUS», EP 114 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г, класс точности по ГОСТ 24104-1 – специальный (I)	
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г «ACCULAB» V600, соответствуют классу точности по ГОСТ 24104-1 – средний (III)	
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц для жидкостной хроматографии «Hamilton, 1700», объем 100 $мм^3$, фирма «SUPELCO», кат. № 26281	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
pH-метр/милливольтметр pH-150 0…14 pH; ± 1 999 мВ, номер госрегистрации № 10663	
Хроматограф жидкостный Waters 510 с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу, номер госрегистрации № 15311-02	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Ципросульфамид, CAS 221667-31-8, аналитический стандарт с содержанием действующего	

вещества не менее 98,8 %, фирма Dr. Ehreustorfer GmbH, аккредитованная по ИСО 9001-2000	
Алюминий окись для хроматографии, ч	ТУ 6-09-3916—75
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный марки «А»	ТУ 51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцово-кислый, чда	ГОСТ 20490—75
Калий фосфорно-кислый двузамещённый, 3-х водный, чда	ГОСТ 2493—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Кислота муравьиная, чда	ГОСТ 5848—73
Кислота уксусная, ледяная, хч	ГОСТ 61—75
Концентрирующие патроны Диапак Диол, Диапак Амин и Диапак С (0,6 г), фирма «БиоХимМак СТ»	ТУ 4215-002-05451931—94
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Натрия гидроокись, хч	ГОСТ 4328—77

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума (АО-14/23) для работы с концентрирующими патронами Диапак Диол, Диапак Амин и Диапак С	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1».	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE»	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OL-SZTYN UM-4	

Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма «Buchi»	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая стальная, длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, Symmetry Shield RP18, зернение 5 мкм, фирма «Waters»	
Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport»	
Печь микроволновая MS-1724 W/U с выходной мощностью 700 Вт и частотой микроволн 2,450 МГц, фирма «LG Electronics Inc.»	
Предколонка хроматографическая стальная, Symmetry C 8, длиной 20,0 мм, внутренним диаметром 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters»	
Сито лабораторное с полотном из латуни или нержавеющей стали с размером ячеек 1 мм	ГОСТ 3826—82 и ГОСТ 6613—86
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 50—500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 $см^3$ и приемной конической колбой объемом 1 000 $см^3$	
Фильтры бумажные, «красная лента»	ТУ-6-09-1678—86
Фильтры для очистки растворителей, диаметром 20 мм с отверстиями пор 20 мкм, фирма «Waters»	
Центрифуга MPW-350e с числом оборотов 4 000 об./мин и с набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$	
Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 $см^3$	ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886—84)

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 жидкостный 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 и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, относительной влажности не более 80 % и нормальном атмосферном давлении;
- выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению определений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка колонок с окисью алюминия, концентрирующих патронов Диапак С, Диапак Диол и Диапак Амин для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонке с окисью алюминия и на концен-

трирующих патронах Диапак С, Диапак Диол и Диапак Амин, установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей. Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С, отбрасывают.

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетон сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей, прибавляют туда марганцовокислый калий из расчета 100 мг/дм^3. Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С, отбрасывают.

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм^3 и кипятят в течение 6 ч.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С отбрасывают.

7.1.4. Очистка хлористого метилена

Хлористый метилен промывают равным объемом 5 %-го раствора натрия углекислого (безводного), осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 12—24 ч. Затем хлористый метилен сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей. Хлористый метилен перегоняют при температуре 40,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 40,0 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанные ацетонитрил и очищенную воду, а также муравьиную кислоту.

В плоскодонную колбу объемом 1 000 $см^3$ помещают 450 $см^3$ ацетонитрила, 550 $см^3$ очищенной воды и 1,0 $см^3$ муравьиной кислоты. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 $см^3$/мин в течение 5 мин, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 мин.

7.2.2. Приготовление рабочих растворов

7.2.2.1. Приготовление 6 М раствора соляной кислоты.

Мерным цилиндром отбирают 246 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 500 $см^3$, куда предварительно наливают около 100 $см^3$ дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.2.2. Приготовление 1 М раствора гидроокиси натрия.

Переносят в мерную колбу на 500 $см^3$ 20 г гидроокиси натрия, добавляют 200—300 $см^3$ дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.2.3. Приготовление 0,05 М раствора двузамещенного фосфорно-кислого калия.

Переносят в мерную колбу на 500 $см^3$ 5,7 г $K_2HPO_4 \times 3H_2O$ и 50 г NaCl, добавляют 200—300 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивают до полного растворения солей, проверяют pH полученного раствора. Если pH раствора менее 9, доводят его до указанного значения с помощью 1 М раствора гидроокиси натрия, контролируя pH. После достижения нужного значения pH объем доводят водой до метки.

7.2.3. Приготовление градуировочных растворов

7.2.3.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Ципросульфамида 1,0 мг/$см^3$.

Взвешивают 50 мг Ципросульфамида в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.3.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Ципросульфамида 10,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.3.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Ципросульфамида 1,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 при перемешивании. Стандартный раствор № 3 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.3.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Ципросульфамида 0,5 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 при перемешивании. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.3.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Ципросульфамида 0,2 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 50 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 при перемешивании. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.3.6. Стандартный раствор с концентрацией Ципросульфамида 0,1 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 при перемешивании. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.3.7. Стандартные растворы Ципросульфамида с концентрацией 5,0; 2,0; 1,0; 0,4; и 0,2 мкг/см^3 для внесения в образцы.

Методом последовательного разведения ацетонитрилом стандартного раствора № 2 готовят растворы, содержащие по 5,0; 2,0; 1,0; 0,4; и 0,2 мкг/см^3 и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы.

Методом последовательного разведения ацетоном стандартного раствора № 2 готовят растворы, содержащие по 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см^3 и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы зерна и масла.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Ципросульфамида в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см^3.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.6. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Ципросульфамида на ней

7.4.1. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 3 г окиси алюминия с зернением 40/250 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. Непосредственно перед использованием колонку промывают 10 см^3 ацетонитрила.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Ципросульфамида на колонке с окисью алюминия

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора Ципросульфамида в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мкг/см^3 и упаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3 и упаривают досуха при температуре не выше 30 °С, растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют. Исходную колбу обмывают тремя порциями смеси ацетонитрил–ледяная уксусная кислота в соотношении 99 : 1 объемом 10 см^3 каждая и последовательно вносят их на колонку. Каждую порцию собирают отдельно в концентратор и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие Ципросульфамид, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Ципросульфамида на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии окиси алюминия.

7.5. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Ципросульфамида на них

7.5.1. Подготовка концентрирующего патрона Диапак С для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин (1—2 кап./с).

Патрон Диапак С устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 5 $см^3$ ацетона, 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения Ципросульфамида на концентрирующем патроне Диапак С

Из стандартного раствора Ципросульфамида в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 8 $см^3$ гексана, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

Исходный концентратор обмывают последовательно 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1 и 10 $см^3$ смеси гексана и ацетона с ледяной уксусной кислотой в соотношении 50 : 50 : 0,1. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Ципросульфамид, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Ципросульфамида на концентрирующих патронах Диапак С проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии патронов.

7.6. Подготовка концентрирующих патронов Диапак Диол для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Ципросульфамида на них

7.6.1. Подготовка концентрирующего патрона Диапак Диол для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин (1—2 кап./с).

Патрон Диапак Диол устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают последовательно 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 3 и 5 $см^3$ гексана. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.6.2. Проверка хроматографического поведения Ципросульфамида на концентрирующем патроне Диапак Диол

Из стандартного раствора Ципросульфамида в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 5 $см^3$ гексана, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

Исходный концентратор обмывают последовательно 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 9 : 1и тремя порциями по 10, 5 и 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 2 : 1. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Ципросульфамид, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Ципросульфамида на концентрирующих патронах Диапак Диол проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии патронов.

7.7. Подготовка концентрирующего патрона Диапак Амин для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Ципросульфамида на них

7.7.1. Подготовка концентрирующего патрона Диапак Амин для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин (1—2 кап./с).

Патрон Диапак Амин устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 5 $см^3$ ацетона, 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.7.2. Проверка хроматографического поведения Ципросульфамида на концентрирующем патроне Диапак Амин

Из стандартного раствора Ципросульфамида в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 8 $см^3$ гексана, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

Исходный концентратор обмывают последовательно 10 $см^3$ гексана с ацетоном в соотношении 2 : 1, 10 $см^3$ гексана с ацетоном в соотношении 1 : 1, 10 $см^3$ ацетона, 10 $см^3$ смеси гексана и ацетона с ледяной уксусной кислотой в соотношении 50 : 50 : 0,1, 10 $см^3$ смеси гексана и ацетона с ледяной уксусной кислотой в соотношении 50 : 50 : 1. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, упаривают досуха на ротационном ва-

куумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Ципросульфамид, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Ципросульфамида на концентрирующих патронах Диапак Амин проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии патронов.

7.8. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку Symmetry Shield RP18 с предколонкой Symmetry C8 устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 $см^3$/мин в течение 3—4 ч.

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, а также в соответствии с ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.3.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 8808—2000 «Масло кукурузное, ТУ» и ГОСТ Р 52062—2003 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб».

Пробы воды хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С; пробы почвы – в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре –18 °С.

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

Зеленую массу кукурузы хранят в морозильной камере при температуре –18 °С.

Отобранные пробы зерна кукурузы подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хо-

рошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов. Перед анализом пробы зерна кукурузы измельчают на лабораторной мельнице

Пробы кукурузного масла хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 0—4 °С.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

Анализ образцов должен быть выполнен в течение одного дня.

9.1. Вода

9.1.1. Экстракция

Пробу воды объемом 100 $см^3$ помещают в делительную воронку объемом 250 $см^3$, прибавляют туда 10 г хлористого натрия, 1 $см^3$ 6 М соляной кислоты до pH 1 и перемешивают до полного растворения соли. Ципросульфамид экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 30 $см^3$, встряхивая каждый раз делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$, собирая его через слой безводного сульфата натрия. Экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция и очистка полученного экстракта

Пробу почвы весом 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 $см^3$, прибавляют туда 50 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Затем пробу центрифугируют в течение 5 мин на скорости 4 000 оборотов в минуту. Супернатант фильтруют через фильтр «красная лента» в делительную воронку объемом 250 $см^3$. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 $см^3$ ацетонитрила и помещая каждый раз на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Пробы центрифугируют, экстракты фильтруют и объединяют в делительной воронке объемом 250 $см^3$.

Объединенный ацетонитрильный экстракт в делительной воронке промывают двумя порциями гексана объемом по 50 $см^3$, каждый раз интенсивно встряхивая воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний гексановый слой отбрасывают, а ацетони-

трильный экстракт собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.2.1, прибавляют 5 см^3 ацетона, 50 см^3 щелочного буфера pH 9, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3. Полученную смесь промывают двумя порциями по 30 см^3 хлористого метилена, интенсивно встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз нижний слой (хлористый метилен) отбрасывают. Водный фракцию в делительной воронке подкисляют 6 М соляной кислотой до pH 2. Ципросульфамид экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 20 см^3, каждый раз интенсивно встряхивая воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) объединяют в концентраторе объемом 250 см^3, пропуская его через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.2.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С

Сухой остаток, полученный по п. 9.2.2, растворяют в 2 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 8 см^3 гексана, перемешивают и вносят на заранее подготовленный патрон. Элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, элюат отбрасывают. Ципросульфамид элюируют 10 см^3 смеси гексана и ацетона с ледяной уксусной кислотой в соотношении 50 : 50 : 0,1. Элюат собирают в концентратор объемом по 100 см^3, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.3. Зерно кукурузы

9.3.1. Экстракция и очистка полученного экстракта

Образец измельченного зерна кукурузы массой 20 г помещают в плоскодонную колбу объемом 250 см^3, прибавляют 50 см^3 ацетонитрила, помещают в микроволновую печь и нагревают 1 мин при мощности 350 ватт. Ацетонитрильный экстракт декантируют в полипропиленовую банку для центрифугирования объемом 200 см^3. Экстракцию повторяют еще 2 раза в тех же условиях и с тем же количеством растворителя. Экстрак-

ты объединяют и центрифугируют в течение 5 минут при скорости 4 000 оборотов в минуту. Экстракт фильтруют в делительную воронку объемом 250 см^3.

К ацетонитрильному экстракту прибавляют 50 см^3 гексана и встряхивают делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) отбрасывают, а нижний слой (ацетонитрил) возвращают в делительную воронку и повторяют процедуру еще раз, используя 50 см^3 гексана. Нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 см^3, пропуская его через слой безводного сульфата натрия, и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.3.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Сухой остаток, полученный по п. 9.3.1, растворяют в 5 см^3 ацетона и проводят очистку по п. 9.2.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей».

9.3.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С

Сухой остаток, полученный по п. 9.3.2, растворяют в 2 см^3 ацетона и проводят очистку на концентрирующих патронах Диапак С по п. 9.2.3 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С».

9.3.4. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия

Сухой остаток в концентраторе, полученный по п. 9.3.2, растворяют в 10 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора, наносят на заранее подготовленную колонку, элюат отбрасывают. Исходную колбу обмывают тремя порциями по 10 см^3 смеси ацетонитрила с ледяной уксусной кислотой в соотношении 99 : 1 и вносят на колонку. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.4. Зеленая масса кукурузы

9.4.1. Экстракция и очистка полученного экстракта

Образец измельченной зеленой массы кукурузы массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют 50 см^3 ацетонитрила, помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Ацетонитрильный экстракт фильтруют через фильтр «красная лента» в делительную воронку объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют еще два раза, ис-

пользуя по 50 см^3 ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну, а затем на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 см^3.

К ацетонитрильному экстракту прибавляют 50 см^3 гексана и встряхивают делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) отбрасывают, а нижний слой (ацетонитрил) возвращают в делительную воронку и повторяют процедуру еще раз, используя 50 см^3 гексана. Нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 см^3, пропуская его через слой безводного сульфата натрия, и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.4.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Сухой остаток, полученный по п. 9.4.1, растворяют в 5 см^3 ацетона и проводят очистку по п. 9.2.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей».

9.4.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С

Сухой остаток, полученный по п. 9.4.2, растворяют в 2 см^3 ацетона и проводят очистку на концентрирующих патронах Диапак С по п. 9.2.3 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С».

9.4.4. Очистка экстракта на колонках с окисью алюминия

Сухой остаток, полученный по п. 9.4.3, растворяют в 10 см^3 ацетонитрила и проводят очистку на колонках с окисью алюминия по п. 9.3.4 «Очистка экстракта на колонках с окисью алюминия».

9.4.5. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак Диол

Сухой остаток, полученный по п. 9.4.4, растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 5 см^3 гексана, перемешивают и вносят на заранее подготовленный патрон. Элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 9 : 1, элюат отбрасывают. Ципросульфамид элюируют 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 2 : 1. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.4.6. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак Амин

Сухой остаток, полученный по п. 9.4.5, растворяют в 2 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 8 см^3 гексана, перемешивают и вносят на заранее подготовленный патрон. Элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают последовательно 10 см^3

смеси гексана с ацетоном в соотношении 2 : 1, 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 1, 10 $см^3$ ацетона, 10 $см^3$ смеси гексана и ацетона с ледяной уксусной кислотой в соотношении 50 : 50 : 0,1, все элюаты отбрасывают. Ципросульфамид элюируют 10 $см^3$ смеси гексана и ацетона с ледяной уксусной кислотой в соотношении 50 : 50 : 1. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.5. Масло кукурузы

9.5.1. Экстракция

Из пробы кукурузного масла отбирают в стакан навеску массой 20 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 $см^3$ тремя порциями гексана объемом по 30 $см^3$. Ципросульфамид экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 50 $см^3$, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 $см^3$. Верхний слой (гексан) отбрасывают.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», по п. 9.2.3 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С», по п. 9.3.4 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и по п. 9.4.5 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак Диол».

После очистки элюат упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.6. Условия хроматографирования.

Хроматограф жидкостной Waters 515 с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу, номер госрегистрации № 15311-02 или другой с аналогичными характеристиками.

Колонка стальная Symmetry Shield RP18, 250 мм × 4,6 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Предколонка стальная Symmetry C8, 20 мм × 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода–муравьиная кислота в соотношении 450 : 550 : 1.

Длина волны: 250 нм.
Время удерживания Ципросульфамида: 7,143 мин ± 2 %.
Объем вводимой пробы: 20 мм^3.
Чувствительность не менее 0,005 AUFS (единиц абсорбции на шкалу).
Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа Millenium 3.05.01.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Ципросульфамида рассчитывают по формуле:

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

X – содержание Ципросульфамида в пробе, мг/кг или мг/дм^3;
$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм;
$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мм;
A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;
V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;
m – масса анализируемого образца, г (см^3);
P – содержание Ципросульфамида 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):

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;
r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8 \times \sigma_r$.

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;

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

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

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

«*содержание вещества в пробе менее 0,01 мг/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:

$$C_д = \Delta_{л,\bar{О}} + \Delta_{л,\bar{О}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{л,\bar{О}}$ ($\pm \Delta_{л,\bar{О}'}$) – 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;

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{\Delta^2_{\ddot{e},\bar{O}'} + \Delta^2_{\ddot{e},\bar{O}}}$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

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

$$\frac{2 \cdot \left| \tilde{O}_1 - \tilde{O}_2 \right| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le R \text{, где} \qquad (3)$$

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

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

14. Разработчики

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

Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К. А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (499) 976-37-68, факс: (499) 976-43-26.

gost.e-ecolog.ru