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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуроксипира в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3052—13

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств флуроксипира в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—15 с.

1. Разработаны сотрудниками ГНУ Всероссийский НИИ защиты растений Россельхозакадемии (П. А. Тарарин, И. А. Цибульская, Т. А. Маханькова, С. И. Редюк).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 года № 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 5 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июля 2013 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуроксипира в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3052—13

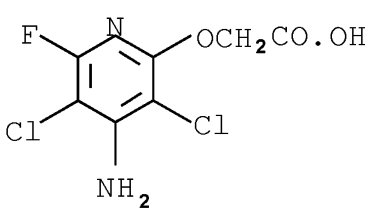
Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.122/01.00043/2013.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в семенах и масле рапса массовой концентрации флуроксипира в диапазоне концентраций 0,01—0,08 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Флуроксипир

4-амино-3,5-дихлор-6-фтор-2-пиридилоксиуксусная кислота (IUPAC)



$C_7H_5Cl_2FN_2O_3$

Мол. масса: 255,0.

Химически чистый препарат – белое кристаллическое вещество.

Температура плавления: 232—233 °С.

Давление пара при 25 °С – 0,126 мПа.

Растворимость при 20 °С, г/л: в воде – 0,091, метаноле – 43,7, ацетоне – 64,7, этилацетате – 11,8, ксилоле – 0,3.

Краткая токсикологическая характеристика: $ЛД_{50}$ (в мг/кг) для крыс > 5 000. $СК_{50}$ (в мг/л): для радужной форели и серебряного карпа – 0,7 (96 ч); для дафний > 0,5 (48 ч). $ЛД_{50}$ для пчёл > 0,1 мг/особь.

Гигиенические нормативы: ПДК в воде водоёмов – 0,01 мг/дм^3, ОДК в почве – 0,2 мг/кг, МДУ зерне хлебных злаков, луке – 0,05 мг/кг.

Область применения: гербицид системного ауксиноподобного действия для послевсходовой некорневой обработки против широкого круга широколистных сорных растений (включая подмаренник цепкий и мокрицу-звездчатку) в зерновых, декоративных культурах; против многолетних сорных растений в плодовых садах (включая щавель, вьюнок и другие).

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон измерений, массовая концентрация, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель промежуточной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение в условиях вариации факторов «время», «оператор» в одной лаборатории), $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности*) (границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95), ±δ, %
Семена от 0,01 до 0,08 вкл.	7	8	11	23
Масло от 0,01 до 0,08 вкл.	7	8	11	23
*) соответствует расширенной неопределенности $U_{отн.}$ при коэффициенте охвата k = 2				

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20, P = 0,95) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота определения флуроксипира в семенах и масле рапса

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Семена	0,01	0,01—0,08	83,7	4,5	2,7
Масло	0,01	0,01—0,08	81,1	5,3	3,8

2. Метод измерений

Метод основан на извлечении остаточных количеств флуроксипира из анализируемого объекта органическими растворителями, проведении очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и метилировании флуроксипира диазометаном. Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки с применением капиллярной газожидкостной хроматографии и использованием детектора электронного захвата.

Нижний предел измерения флуроксипира в пробах семян и масла – 0,01 мг/кг, средняя полнота извлечения из семян – 83,7 %, из масла – 81,1 %.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 15 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой средней полярности	
Весы аналитические с пределом взвешивания до 210 г и пределом допустимой погрешности 0,2 мг	ГОСТ 24104—01
Весы технические с пределом взвешивания до 400 г и допустимой погрешностью 0,1 г	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные со шлифом объёмом 25, 50, 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микрошприц объемом 10 $мм^3$	ТУ 2-833-106

Пипетки градуированные объёмом 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки мерные со шлифом объёмом 5,0 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Цилиндры мерные объёмом 25 и 250 $см^3$	ГОСТ 23932—90

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

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт флуроксипира	
Азот газообразный высокой чистоты	ТУ 301-07-25—89
Ацетон, осч	ТУ 2633-004-11291058—94
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Дихлорметан, хч	ТУ 6-09-2662—77
Изооктан эталонный	ГОСТ 12433—83
Калия гидроокись, чда	ГОСТ 24363—80
Натрий серно-кислый безводный (сульфат), чда	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, чда	ГОСТ 4233—77
N-Нитрозометилмочевина, хч	ТУ 6-09-11-1643—82
Серная кислота, осч	ГОСТ 14262—78
Смесь н-гексан–диэтиловый эфир, 50 : 50, по объёму	
Эфир диэтиловый, чда	ТУ 2600-001-43852015—05

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-1081—73
Ванна ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Вата медицинская	ТУ 9393-001-00302238—97
Воронки делительные объёмом 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Индикаторная бумага универсальная	ТУ 6-09-1181—76
Колбы-концентраторы объёмом 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные объёмом 100 и 300 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колпачки алюминиевые для герметизации флаконов	ГОСТ Р.51314—99
Мельница электрическая лабораторная	ТУ 46-22-236—79
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75

Приспособление для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442—73
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические объёмом 100, 200 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Установка для упаривания растворителей в токе азота	
Фильтры бумажные, разной степени плотности	ТУ 2642-001-42624157—98
Флаконы стеклянные (типа пенициллиновых) объёмом 2,0, 3,0 и 5,0 $см^3$	ТУ 64-2-10—87
Электроплитка	ГОСТ 14919—83

Примечание: Допускается применение вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1007—76).

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—2009 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности 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 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, воздуховодов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576—03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нём понижающий редуктор.

5. Отбор и хранение проб

Отбор проб семян и масла рапса – ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приёмки и методы отбора проб».

Для длительного хранения семена рапса подсушивают при комнатной температуре в отсутствие света. Сухие образцы могут храниться в течение года. Перед анализом пробы семян доводят до стандартной влажности и измельчают. Для исследовательских целей допускается получение в лаборатории масла из проб измельчённых семян методом экстракции органическими растворителями при температуре не выше 40 °С. Пробы масла рапса хранят в холодильнике при 0—4 °С в закрытой стеклянной таре не более 2 месяцев.

6. Подготовка к определению

6.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Перед началом работы рекомендуется проверить чистоту применяемых органических растворителей. Для этого 100 мл растворителя упаривают в ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до объема 1,0 $см^3$ и хроматографируют. При обнаружении мешающих определению примесей очистку растворителей производят в соответствии с общепринятыми методиками.

6.2. Кондиционирование колонки

Капиллярную хроматографическую колонку устанавливают в газовый хроматограф и перед анализом кондиционируют при температуре 280 °С до установления нулевой линии.

6.3. Приготовление эфирного раствора диазометана (из расчета метилирования экстрактов 2 проб)

Во флакон объёмом 2,0—3,0 $см^3$ помещают *N*-нитрозометилмочевину массой (0,5 ± 0,01) г и герметизируют резиновой пробкой и колпачком с помощью приспособления для обжима колпачков на флаконах. В другой флакон объёмом 5,0 $см^3$ вносят диэтиловый эфир объёмом 4,0 $см^3$, герметизируют резиновой пробкой и колпачком и охлаждают в морозильной камере холодильника в течение 30 мин.

После этого флаконы через предварительно проколотые пробки соединяют гибкой тефлоновой трубкой (внутренний диаметр ~1,5—2,0 мм), одним концом погружая её в диэтиловый эфир на всю глубину (флакон с охлаждённым диэтиловым эфиром обязательно должен ещё иметь свободный выход в атмосферу). Во флакон с нитрозометилмочевиной, используя шприц с тонкой иглой и прокалывая пробку, добавляют по каплям по стенке 50 %-й водный раствор гидроокиси калия (~0,3 $см^3$) до прекращения реакции. Диэтиловый эфир при насыщении диазометаном окрашивается в ярко жёлтый цвет.

Внимание ! Приготовление эфирного раствора диазометана и процедуру метилирования проводят в работающем вытяжном шкафу.

6.4. Приготовление градуировочных растворов

Основной раствор флуроксипира с содержанием 100 мкг/см^3 готовят растворением в ацетоне 0,01 г аналитического стандарта флуроксипира в мерной колбе объёмом 100 см^3. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более трёх месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,8; 0,4; 0,2 и 0,1 мкг/см^3 готовят из основного стандартного раствора флуроксипира последовательным разбавлением ацетоном. Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более месяца. В модельных опытах при изучении полноты извлечения флуроксипира используют ацетоновые растворы стандартного вещества.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные пробирки со шлифом объёмом 5,0 см^3 вносят по 1,0 см^3 рабочих растворов флуроксипира с концентрациями 0,1; 0,2; 0,4 и 0,8 мкг/см^3. Растворитель в пробирках упаривают в токе азота досуха и проводят метилирование флуроксипира по п. 6.4.1.

6.4.1. Метилирование флуроксипира

В пробирки с сухим остатком добавляют по 2,0 см^3 свежеприготовленного по п. 6.3 эфирного раствора диазометана. Пробирки закрывают пробками и ставят на 12—14 ч (на ночь) в холодильник с температурой 4—6 °С. После этого диэтиловый эфир в пробирках упаривают в токе азота досуха и сухой остаток растворяют в 2,0 см^3 изооктана.

6.5. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 1 мм^3 приготовленных по пп. 6.4 и 6.4.1 растворов, содержащих флуроксипир (в виде производного) в концентрациях 0,1; 0,2; 0,4 и 0,8 мкг/см^3. Осуществляют не менее трёх параллельных измерений и находят среднее значение высоты (площади) хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график зависимости высоты (площади) хроматографического пика в мм (мм^2) от концентрации флуроксипира в градуировочном растворе в мкг/см^3. Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{\text{êîíòð.}}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации флуроксипира в градуировочном растворе,

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации флуроксипира в градуировочном растворе,

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.}$ = 10 % при P = 0,95).

6.6. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводится в соответствии с требованиями технической документации.

7. Проведение определения

7.1. Определение флуроксипира в семенах рапса

Аналитическую пробу семян массой (10,0 ± 0,1) г помещают в плоскодонную колбу объёмом 300 см^3, добавляют 150 см^3 ацетона, слегка встряхивают и подвергают обработке в ультразвуковой ванне в течение 10 мин при комнатной температуре. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр в колбу-концентратор объёмом 250 см^3. Содержимое колбы с пробой промывают 50 см^3 ацетона и также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят 150 см^3 ацетона и встряхивают в течение 60 мин. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр в колбу-концентратор объёмом 250 см^3. Содержимое колбы с пробой промывают 50 см^3 ацетона и также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединённым экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель до объёма 10—20 см^3 при температуре 40 °С. В колбу-концентратор добавляют 200 см^3 дистиллированной воды, 2,0 см^3 5,0 % водного раствора серной кислоты и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильник и выдерживают при температуре 4—6 °С в течение 4—5 ч. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку объёмом 500 см^3. В воронку добавляют 10 %-й водный раствор гидроокиси калия

до pH 9—10, 30 см^3 насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 см^3 дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 15-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 см^3 дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 см^3 насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 см^3 н-гексана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний ацетоно-водный слой сливают в химический стакан объёмом 500 см^3, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку объёмом 500 см^3. В воронку добавляют 75 см^3 смеси н-гексан–диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~1,0—1,5 см) в колбу-концентратор объёмом 250 см^3. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 см^3 смеси н-гексан–диэтиловый эфир (50 : 50). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединённым гексано-эфирным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители при температуре 40 °С до объёма 3—5 см^3. Остаток экстракта количественно переносят в мерную пробирку со шлифом объёмом 5,0 см^3 и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре 40 °С. Метилирование флуроксипира проводят по п. 6.4.1, а газохроматографический анализ по п. 7.3.

7.2. Определение флуроксипира в масле рапса

Аналитическую пробу масла массой (10,0 ± 0,1) г растворяют в 50 см^3 н-гексана (насыщенного ацетонитрилом) в плоскодонной колбе объёмом 100 см^3 и после этого гексановый раствор масла переносят в делительную воронку объёмом 250 см^3. Колбу промывают 50 см^3 ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и переносят его в воронку. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний ацетонитрильный слой сливают в колбу-концентратор объёмом 250 см^3. Плоскодонную колбу промывают 25 см^3 ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и также переносят в делительную воронку (250 см^3). Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин, отстаива-

ют 5 мин и нижний ацетонитрильный слой объединяют в колбе-концентраторе с предыдущим. Верхний гексановый слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединённым ацетонитрильным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель досуха при температуре 50 °С. Сухой остаток растворяют в 20 $см^3$ ацетона. К раствору добавляют 200 $см^3$ дистиллированной воды, 2,0 $см^3$ 5,0 %-го водного раствора серной кислоты и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильник и выдерживают при температуре 4—6 °С в течение 4—5 ч. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку объёмом 500 $см^3$. В воронку добавляют 10% водный раствор гидроокиси калия до pH 9—10, 30 $см^3$ насыщенного водного раствора хлористого натрия и, после перемешивания, 75 $см^3$ дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 15-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 $см^3$ дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 $см^3$ насыщенного водного раствора хлористого натрия и, после перемешивания, 75 $см^3$ н-гексана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний водно-ацетоновый слой сливают в химический стакан объёмом 500 $см^3$, а верхний гексановый слой отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку объёмом 500 $см^3$. В воронку добавляют 75 $см^3$ смеси н-гексан–диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через бумажный фильтр со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~1,0—1,5 см) в колбу-концентратор объёмом 250 $см^3$. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 $см^3$ смеси н-гексан–диэтиловый эфир (50 : 50). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединённым гексано-эфирным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители при температуре 40 °С до объёма 3—5 $см^3$. Остаток экстракта количественно переносят в мерную пробирку со шлифом объёмом 5,0 $см^3$ и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре 40 °С. Метилирование флуроксипира проводят по п. 6.4.1, а газохроматографический анализ по п. 7.3.

7.3. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 15 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой SE-52, толщина плёнки 0,4 мкм.

Температура колонки: программирование от 120 °С (1 мин) до 280 °С (20 мин) со скоростью 8,0 °С/мин. Температура испарителя – 250 °С, детектора – 300 °С. Расход газов: газа-носителя (азот высокой чистоты) – 1,5 $см^3$/мин, дополнительного газа (азот высокой чистоты) к детектору – 40 $см^3$/мин. Пробы вводят в инжектор хроматографа в режиме разделения потока газа-носителя 1 : 10. Количество аликвоты, вводимое в хроматограф – 1 мкл.

7.4. Обработка результатов анализа

Количественное определение флуроксипира проводят методом абсолютной калибровки, содержание флуроксипира в семенах или масле рапса вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\acute{I}_{\ 2} \cdot \tilde{N} \cdot V}{\acute{I}_{\ 1} \cdot P}, \text{ где}$$

X – концентрация флуроксипира в пробе, мг/кг;

H_2 – высота (площадь) пика анализируемого вещества, мм ($мм^2$);

H_1 – высота (площадь) пика стандартного вещества, мм ($мм^2$);

C – концентрация стандартного раствора флуроксипира, мкг/$см^3$;

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

P – масса аналитической пробы, г.

Содержание остаточных количеств флуроксипира в анализируемом образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений. При получении зашкаленных пиков анализируемый экстракт разбавляют изооктаном.

8. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

$$\frac{2 \cdot \left| \tilde{O}_1 - \tilde{O}_2 \right| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \text{ J } r, \text{ где} \qquad (1)$$

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

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

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

9. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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», где: 0,01 мг/кг – предел обнаружения флуроксипира в анализируемых объектах.

10. 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».

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_a = D_{ë,\tilde{O}} + D_{ë,\tilde{O}\ddot{y}}, \text{ где}$$

$\pm D_{ë,\tilde{O}}$ ($\pm D_{ë,\tilde{O}\ddot{y}}$) – 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:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X' - X - C_\partial, \text{ где}$$

X', X, C_∂ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{\mathrm{D}^2_{\ddot{e},\tilde{O}\ddot{y}} + \mathrm{D}^2_{\ddot{e},\tilde{O}}}$$

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 к их устранению.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

11. Требования к квалификации оператора

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом газожидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 10.

gost.e-ecolog.ru