Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по методам контроля

Сборник
МУК 4.1.2593—10; 4.1.2595—10; 4.1.2673—10; 4.1.2674—10; 4.1.2680—2682—10; 4.1.2685—10; 4.1.2686—10; 4.1.2688—10; 4.1.2689—10; 4.1.2691—10

Издание официальное

Москва • 2010

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

МУК 4.1.2681—10

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пиклорама в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—16 с.

1. Разработаны сотрудниками ГНУ Всероссийского НИИ защиты растений (В. И. Долженко, П. А. Тарарин, Т. А. Маханькова, С. И. Редюк, Ю. В. Бурлакова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 10.06.2010 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2 августа 2010 г.

4. Введены в действие с 1 октября 2010 г.

5. Введены впервые.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
02 августа 2010 г.
Дата введения: 1 октября 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

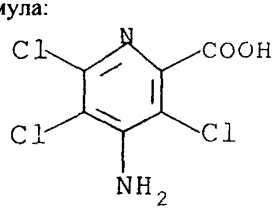
Методические указания
МУК 4.1.2681—10

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

Название действующего вещества по номенклатуре ICO: пиклорам.

Название по номенклатуре IUPAC: 4-amino-3,5,6-trichloropyridine-2-carboxylic acid.

Структурная формула:



Брутто формула: $C_6H_2Cl_3N_2O_2$
Молекулярная масса: 241,5

Химически чистое вещество: кристаллы белого цвета.

Температура плавления: 190 °С (с разложением).

Растворимость при 25 °С (г/л): в воде – 0,43, ацетоне - 19,8, этаноле – 10,5, пропаноле – 5,5, дихлорметане – 0,6.

LD_{50} для экспериментальных животных 1500—3750 мг/кг, не раздражает кожу.

Гигиенические нормативы: ПДК в воде водоемов – 0,04 мг/дм^3, ПДК в почве – 0,05 мг/кг. МДУ в кукурузе, зерне хлебных злаков – не допускается.

МДУ в семенах и масле рапса 0,01 мг/кг.

Область применения: гербицид для борьбы с горчаком розовым и другими многолетними корнеотпрысковыми сорными растениями.

1. Метрологическая характеристика метода

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений (таблица 1) для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Норматив точности (граница относительной погрешности), ± δ, %	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Семена рапса	0,01—0,08	≤ 50	5	14	33
Масло рапса	0,01—0,08	≤ 50	5	14	33

Таблица 2

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

Объект анализа	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Семена рапса	0,01	0,01—0,08	86,6	5,3	9,8
Масло рапса	0,01	0,01—0,08	88,2	5,0	9,3

2. Метод измерения

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

Метод специфичен в присутствии других применяемых пестицидов. Проведение очистки экстрактов, а также использование капиллярной колонки и селективного детектора позволяет устранять влияние коэкстрактивных веществ на результаты анализа.

3. Средства измерения, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерения

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой ВР-50 (типа OV-17), толщина пленки 0,5 мкм	
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные типа ВЛКТ-500	ГОСТ 24104—80
Колбы-концентраторы объемом 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные объемом 100 и 300 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы мерные со шлифом объемом 25, 50, 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микрошприц МШ-10	ТУ 2-833—106
Пипетки градуированные объемом 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки мерные со шлифом объемом 5,0 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Стаканы химические объемом 100, 200 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Цилиндры мерные объемом 25 и 250 $см^3$	ГОСТ 23932—90

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт пиклорама	
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 сернокислый б/в (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

Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанных.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-1081—73
Ванна ультразвуковая УЗВ/100 ТН	
Вата медицинская	ТУ 9393-001-00302238–97
Воронки делительные объемом 250 и 500 см3	ГОСТ 25336—82
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Индикаторная бумага универсальная	ТУ 6-09-1181—76
Колпачки алюминиевые для герметизации флаконов	ГОСТ Р.51314—99
Мельница электрическая лабораторная	ТУ 46-22-236—79
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель LABOROTA 4000	
Приспособление для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442—73
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Установка для упаривания растворителей в токе азота	
Фильтры бумажные, красная лента	ТУ 2642-001-42624157–98

Фильтры бумажные, белая лента	ТУ 2642-001-42624157-98
Фильтры бумажные, синяя лента	ТУ 2642-001-42624157-98
Флаконы стеклянные (типа пенициллиновых) объемом 2,0—5,0 $см^3$	ТУ 64-2-10—87
Электроплитка	ГОСТ 14919—83

Допускается использование другого вспомогательного оборудования с техническими характеристиками не ниже указанных.

4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать правила техники безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007). Организация обучения работников по безопасности труда (ГОСТ 12.0.004).

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

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности (ГОСТ 12.1.004) и иметь средства пожаротушения (ГОСТ 12.4.009). Содержание вредных веществ в воздухе лабораторного помещения не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5. 1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

5. Требования к квалификации операторов

Измерения может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом капиллярной газожидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации газового хроматографа, освоивший данный метод и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерения

При выполнении измерения выполняют следующие условия:

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

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

7. Отбор проб и хранение

Отбор проб для анализа проводят в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051-79 от 21.08.1979 года, а также в соответствии с ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приёмки и методы отбора проб».

Для исследовательских целей допускается получение в лаборатории масла из проб измельчённых семян методом экстракции органическим растворителем при температуре не выше +40 °С. Пробы масла хранят при +4—6 °С в закрытой стеклянной таре не более 30 суток.

8. Подготовка к определению

8.1. Кондиционирование колонки

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

8.2. Подготовка и очистка растворителей

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

8.3. Приготовление эфирного раствора диазометана (из расчета метилирования экстрактов 2-х проб)

N-Нитрозометилмочевину массой (0,5 ± 0,01) г помещают во флакон ёмкостью 2,0—3,0 $см^3$ и герметизируют резиновой пробкой и колпачком с помощью приспособления для обжима колпачков на флаконах. В другой флакон ёмкостью 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 минут.

После этого флаконы через предварительно проколотые пробки соединяют гибкой тефлоновой трубкой (внутр. диам. ~ 1,5—2,0 мм), од-

ним концом погружая ее в диэтиловый эфир на всю глубину (флакон с охлаждённым этиловым 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 % водный раствор гидроокиси калия (~ 0,3 $см^3$) до прекращения реакции. Диэтиловый эфир при насыщении диазометаном окрашивается в ярко желтый цвет.

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

8.4. Приготовление градуировочных растворов

Основной раствор пиклорама с содержанием 100 мкг/$см^3$ готовят растворением в ацетоне 0,01 г аналитического стандарта пиклорама в мерной колбе ёмкостью 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 пиклорама последовательным разбавлением ацетоном. Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре + 4—6 °С не более месяца. В модельных опытах при изучении полноты извлечения пиклорама используют ацетоновые растворы стандартного вещества.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные пробирки со шлифом объемом 5,0 $см^3$ вносят по 1,0 $см^3$ рабочих растворов пиклорама 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 пиклорама по п. 8.4.1.

8.4.1. Метилирование пиклорама

В пробирки с сухим остатком добавляют по 2,0 $см^3$ свежеприготовленного по п. 8.3 эфирного раствора диазометана. Пробирки закрывают пробками и ставят на 12—14 часов (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 1,0 $см^3$ изооктана.

8.5. Построение градуировочной характеристики

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа (п. 9.3) вводят по 1 $мм^3$ приготовленных по п. 8.4 и п. 8.4.1 растворов, содержащих пиклорам (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 пиклорама 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:

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

C – аттестованное значение массовой концентрации пиклорама в градуировочном растворе,

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

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

8.6. Первичная обработка проб

Пробы семян рапса перед анализом рассыпают на бумаге или кальке и пинцетом удаляют включения. Семена измельчают на лабораторной мельнице и после перемешивания измельчённой массы отбирают усреднённую аналитическую пробу.

9. Проведение определения

9.1. Определение пиклорама в семенах рапса

Аналитическую пробу семян массой 10 ± 0,1 г помещают в плоскодонную колбу ёмкостью 300 см^3, добавляют 150 см^3 смеси ацетон : дистиллированная вода (90 : 10), слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане в течение 10 мин при комнатной температуре. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр красная лента в колбу-концентратор ёмкостью 250 см^3. Содержимое колбы с пробой промывают 50 см^3 смеси ацетон:дистиллированная вода (90 : 10), которую также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят 150 см^3 смеси ацетон : дистиллированная вода (90 : 10) и встряхивают в течение 60 мин. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр красная лента в колбу-концентратор ёмкостью 250 см^3. Содержимое колбы с пробой промывают 50 см^3 смеси ацетон:дистиллированная вода (90 : 10), которую 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 часов. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр белая лента в делительную воронку ёмкостью 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-х минут. После 15-ти 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-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний ацетоно-водный слой сливают в химический стакан ёмкостью 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 ёмкостью 500 см^3. В воронку добавляют 75 см^3 смеси гексан:диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2-х минут. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр синяя лента со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0—1,5 см) в колбу-концентратор ёмкостью 250 см^3. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 см^3 смеси 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 ёмкостью 5,0 см^3 и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре +40 °.

Метилирование пиклорама проводят по п. 8.4.1, а газохроматографический анализ по п. 9.3.

9.2. Определение пиклорама в масле рапса

Аналитическую пробу масла массой 10,0 ± 0,1 г растворяют в 50 см^3 н-гексана (насыщенного ацетонитрилом) в плоскодонной колбе ёмкостью 100 см^3 и после этого гексановый раствор масла переносят в делительную воронку ёмкостью 250 см^3. Колбу промывают 50 см^3 ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и переносят его в воронку. Содержимое воронки встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний ацетонитрильный слой сливают в колбу-концентратор ёмкостью 250 см^3. Плоскодонную колбу промывают 25 см^3 ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и так-же переносят в делительную воронку (250 см^3). Содержимое воронки встряхивают в течение 2-х минут, отстаивают 5 минут 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 % 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 часов. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр белая лента в делительную воронку ёмкостью 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-х минут. После 15-ти 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-х минут. После 5-ти минутного от-

стаивания нижний ацетоно-водный слой сливают в химический стакан ёмкостью 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 ёмкостью 500 см^3. В воронку добавляют 75 см^3 смеси гексан:диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2-х минут. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр синяя лента со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0—1,5 см) в колбу-концентратор ёмкостью 250 см^3. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 см^3 смеси 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 ёмкостью 5,0 см^3 и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре +40 °С.

Метилирование пиклорама проводят по п.8.4.1, а газохроматографический анализ по п.9.3.

9.3. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой ВР-50 (типа OV-17), толщина пленки 0,5 мкм.

Температура колонки: программирование от 80 °С (1 мин) до 280 °С (20 мин) со скоростью 10,0 °С/мин. Температура испарителя – 250 °С, детектора – 300 °С. Расход газов: газа-носителя (азот в/ч) – 2,0 см^3/мин, дополнительного газа (азот в/ч) к детектору – 40 см^3/мин. Количество аликвоты, вводимое в хроматограф – 1 мм^3. Для достижения предела определения 0,5 МДУ (0,005 мг/кг) в хроматограф вводят 2 мм^3 анализируемого экстракта.

Время удерживания пиклорама (в виде производного): 18,00 ± 0,03 мин.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение пиклорама проводят методом абсолютной калибровки и вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H_2 \times C \times V}{H_1 \times P}, \text{ где}$$

X – содержание пиклорама 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 пиклорама, мкг/см^3,
V – объём экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3,
P – масса (г) аналитической пробы.

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

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 ($r = 2{,}8\sigma_r$).

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;
Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot X / 100,$$

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 пиклорама в анализируемых объектах.

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».

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:

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

$\pm \Delta_{л,X}$ ($\pm \Delta_{л,X'}$) – 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:

$$\Delta = \delta \cdot X / 100,$$

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

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = X' - X - C_д, \text{ где}$$

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

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

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

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию $|K_к| \leq K(2)$, 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):

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

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

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

14. Разработчики

Долженко В. И., Тараринн П. А., Маханькова Т. А., Редюк С. И., Бурлакова Ю. В. (ГНУ ВНИИ защиты растений РАСХН).

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 01.5.04.668) и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2010.07133).

gost.e-ecolog.ru