Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуопиколида в воде, почве, клубнях картофеля методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2395—08

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. Методы контроля. Химические факторы

Определение остаточных количеств флуопиколида в воде, почве, клубнях картофеля методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания

МУК 4.1.2395-08

ББК 51.21
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств флуопиколида в воде, почве и клубнях картофеля методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 16 с.

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

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

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

4. Введены в действие с 5 сентября 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0.

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89.

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный Государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г.Г. Онищенко
2 июля 2008 г.
Дата введения: 5 сентября 2008 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

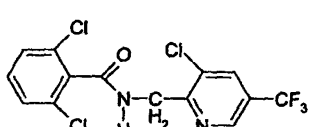
Методические указания по определению остаточных количеств флуопиколида в воде, почве и клубнях картофеля методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2395-08

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Флуопиколида в воде в диапазоне 0,005 - 0,05 мг/л и в почве в диапазоне 0,02 - 0,2 мг/кг; а также уровня остаточных количеств в клубнях картофеля в диапазоне 0,01 – 0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: Флуопиколид.

Название по ИЮПАК: 2,6-дихлоро-N-[3-хлоро-5-(трифторметил)-2-пиредилметил]бензамид.



Эмпирическая формула: $C_{14}H_8Cl_3F_3N_2O$.
Молекулярная масса: 383,59.
Агрегатное состояние: порошок.

Цвет, запах: бежевый, фенольный.

Давление насыщенного пара: 8,03 мПа при 25°С.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25°С: K_{ow} logP = 2,9.

Растворимость в воде при 20°С – 2,8 мг/л (pH 4-7).

Растворимость в органических растворителях г/л: этилацетате - 37,7; н-гексане - 0,2; ацетоне - 74,7.

Гидролиз Флуопиколида в водных растворах: DT_{50} – 365 дней при pH 5; 330 дней при pH 7; 365 дней при pH 9. Фотолиз: DT_{50} – 64,2 дня.

Краткая токсикологическая характеристика: Флуопиколид относится к малоопасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ (крысы) >5000 мг/кг), к умеренно опасным веществам по ингаляционной [$ЛК_{50}$ (4 час) для крыс > 5160 мг/м^3 воздуха] и к малоопасным веществам по накожной ($ЛД_{50}$ для крыс > 5000 мг/кг) токсичности. Раздражает слизистые оболочки глаз, но не раздражает кожу.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ПДК в воде – 0,05 мг/дм^3; ОДК в почве – 0,14 мг/кг;

ВМДУ в клубнях картофеля – 0,05 мг/кг

Флуопиколид – контактно-системный фунгицид, проявляющий активность против грибов класса Оомицеты. Нарушает прорастание зооспор и конидий, ингибирует спорообразование и развитие мицелия.

Высоко эффективен в подавлении фитофтороз на картофеле и томатах при норме расхода 80 – 120 г д.в. на га в период вегетации культуры до четырех обработок за сезон с интервалом между обработками 7-10 дней в зависимости от погодных условий и развития болезни. Используется для производства заводских смесей фунгицидов.

1. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица 1

Метрологические параметры для Флуопиколида

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % P=0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	0,01-0,1	50	3	7	9
	0,005-0,01	100	3	8	9
Почва	0,1-1,0	25	2	7	8
	0,01-0,1	50	3	8	9
Клубни картофеля	0,01-0,1	50	3	8	10

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

Таблица 2

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

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	0,005	0,005-0,05	94,3	2,8	± 1,3
Почва	0,02	0,02-0,2	75,8	2,7	± 1,0
Клубни картофеля	0,01	0,01-0,1	85,9	2,9	± 1,2

2. Метод измерения

Метод основан на определении Флуопиколида методом капиллярной ГЖХ с использованием детектора по захвату электронов после экстракции его из матрицы органическим растворителем, перераспределения между двумя несмешивающимися растворителями и последующей очистки на колонках с Флоризилом.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические «OHAUS», Σ 11140.

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

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

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

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

Хроматограф газовый «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.

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

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт Флуопиколид с содержанием 98,9 % д.в. (фирма Байер КропСайенс АГ).

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон х.ч., ТУ 6-09-3513-86.

Ацетонитрил, ТУ 6-09-3534-87.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78.

Гелий, очищенный марки "А", ТУ 51-940-80.

Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76.

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77.

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

Стандартный раствор Флуопиколида в ацетоне – 1 $мг/см^3$ (хранить в холодильнике, срок годности 120 суток).

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1».

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

Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4.

Виалы с тефлоновыми прокладками, Aldrich, cat. № Z27,702-9.

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

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

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

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

Концентраторы грушевидные (конические) 250 см^3, ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая HP-1, (100 % метилсилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирмы Хьюлетт Паккард.

Насос диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

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

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

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «предельно-допустимые

концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$с и относительной влажности не более 80%.
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

7.1. Подготовка колонки, заполненной Флоризилом, для очистки экстракта

На дно пластиковой хроматографической колонки (высота 15 см, диаметр 1,5 см) помещают пробочку из стекловаты и заполняют колонку Флоризилом на высоту 10 см. На слой Флоризила насыпают слой безводного сернокислого натрия толщиной 1,0 см. Перед нанесением пробы колонку промывают 10 $см^3$ ацетона, высушивают, и 10 $см^3$ гексана. Колонка готова к работе.

7.2. Проверка хроматографического поведения Флуопиколида на колонках с Флоризилом

При отработке методики или поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Флуопиколида на колонке. В концентратор вносят 1 $см^3$ стандартного раствора Флуопиколида в ацетоне с концентрацией 0,1 $мкг/см^3$ и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше $25\text{-}30^0$С. Добавляют 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 9:1, растворяют содержимое концентратора и наносят на колонку, подготовлен-

ную, как описано в пункте 7.1. В концентратор добавляют 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 9:1, ополаскивают стенки и наносят на колонку. Затем наносят на колонку 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4:1, элюат отбрасывают. Флуопиколид элюируют с колонки последовательно 4-мя порциями объёмом 5 $см^3$ каждая смеси гексана с ацетоном в соотношении 7:3. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха при температуре водяной бани не выше 25-30^{0}С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 $см^3$ ацетона и 1 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый объём элюата.

7.3. Приготовление рабочих растворов

7.3.1. Приготовление стандартных растворов.

100 мг Флуопиколида (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/ $см^3$). Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора № 1 ацетоном готовят стандартный раствор № 2 с концентрацией 10,0 мкг/$см^3$, который может храниться в холодильнике не более 30 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора № 2 ацетоном готовят рабочие растворы Флуопиколида с концентрацией 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 мкг/$см^3$ для построения калибровочного графика и для внесения в образцы, которые могут храниться в холодильнике не более 10 суток.

7.4. Построение градуировочного графика

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Флуопиколида в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 6-ти растворам для градуировки с концентрацией 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 мкг/$см^3$.

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

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

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051-79 от 21.08.79 г., а также в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 1743.01-83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 26950-89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 7176-85 «Картофель свежий продовольственный, заготовляемый и поставляемый. ТУ», ГОСТ 26832-86 «Картофель свежий для переработки на продукты питания. ТУ».

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

Пробы почвы просушивают в затененном месте, хранят в сухом шкафу при комнатной температуре.

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

Перед анализом почву растирают, просеивают через сито с ячейками диаметром 0,1 мм. Клубни картофеля размораживают и измельчают на терке.

9. ПРОВЕДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

9.1. Вода

Пробу воды объемом 100 см^3 переносят в делительную воронку объемом 250 см^3. Добавляют 5 г хлорида натрия, растворяют. Добавляют 30 см^3 гексана и встряхивают делительную воронку в течение двух минут. После полного разделения слоев, нижний водный слой собирают в плоскодонную колбу, а верхний гексановый слой переносят в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фазу возвращают в делительную воронку и повторяют экстракцию еще два раза, используя каждый раз по 30 см^3 гексана. Объединенную гексановую фракцию выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарители при температуре бани не выше 30^{0}С.

Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетона и 1 мм^3 вводят в хроматограф.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция

Навеску 10 г почвы помещают в центрифужную полипропиленовую банку и смачивают её 10 см^3 дистиллированной воды. К навеске прибавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают в ультразвуковую ванну на 10 минут. Далее встряхивают смесь на встряхивателе в течение 10 минут. Затем пробу центрифугируют 10 минут при 4000 об/мин и фильтруют полученный экстракт методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор. Повторяют экстракцию еще два раза, используя по 50 см^3 ацетонитрила. Экстракты объединяют в концентраторе.

Из объединенного экстракта отбирают аликвоту 75 см^3 (1/2 часть) и выпаривают ацетонитрил на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 30^{0}С досуха.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентратор добавляют 5 см^3 ацетона, тщательно обмывают стенки концентратора, туда же приливают 50 см^3 дистиллированной воды, перемешивают и переносят водную фазу в делительную воронку на 250 см^3. В концентратор добавляют еще раз 50 см^3 дистиллированной воды, тщательно обмывают стенки и переносят водную фазу в ту же делительную воронку. Добавляют 5 г хлорида натрия и встряхивают воронку до полного растворения осадка.

Добавляют к водной фазе 30 см^3 гексана и интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний водный слой собирают в тот же концентратор, а верхний (гексановый) собирают в чистый концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и экстрагируют Флуопиколид ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 см^3 гексана. Объединённый гексановый экстракт выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25-30°С.

9.2.3. Очистка экстракта на колонке с Флоризилом

Сухой остаток в концентраторе, полученный по пункту 9.2.2., растворяют в 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 9:1, обмывают стенки концентратора и полученный раствор наносят на подготовленную колонку согласно пункту 7.1. В концентратор добавляют 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 9:1, ополаскивают стенки и наносят на колонку. Затем наносят на колонку 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4:1, элюат отбрасывают. Флуопиколид элюируют с колонки 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 7:3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30^{0}С.

Сухой остаток растворяют в 10 $см^3$ ацетона и 1 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.3. Клубни картофеля

9.3.1. Экстракция

Навеску 10 г клубней картофеля помещают в полипропиленовую банку. К навеске прибавляют 50 $см^3$ ацетонитрила и помещают в ультразвуковую ванну на 10 минут. Далее встряхивают смесь на встряхивателе в течение 10 минут и фильтруют полученный экстракт методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор. Повторяют экстракцию еще два раза, используя по 50 $см^3$ ацетонитрила. Экстракты объединяют в концентраторе и выпаривают ацетонитрил на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 30^{0}С досуха.

Далее проводят анализ, как указано в пунктах 9.2.2 и 9.2.3.

9.4. Условия хроматографирования

Высокоэффективный газовый хроматограф «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая HP-5, (5% фенил-95 % метилсилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 320^{0}С, испарителя – 250^{0}С, программированный нагрев колонки со 160^{0}С (выдержка 1 минута) по 10 град/мин до 220^{0}С, с 220^{0}С по 15 град/мин до 250^{0}С.

Газ 1: тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость 20 см/с, давление 89,45 кПа.

Газ 2 (гелий) – сброс 1:10, расход 0,5 $см^3$/мин,.

Газ 3 (азот, поддув детектора) – 45 $см^3$/мин.

Продувка: температура колонки 270°С, Газ 2 - 60 $см^3$/мин, Газ 3 - 60 $см^3$/мин, время 5 минут.

Абсолютное время удерживания Пропаргита - 12 мин 53 сек. $\pm$ 2%.

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

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

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

Количественное определение Пропаргита проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов Пропаргита с концентрацией 0,5 –5,0мкг/$см^3$.

10. Обработка результатов анализа

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

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Пропаргита рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Sпр \cdot A \, V}{100 \cdot Sст \cdot m} \times P$$

где X - содержание Пропаргита в пробе, мг/кг;

Sст - высота (площадь) пика стандарта, мВ;

Sпр - высота (площадь) пика образца, мВ;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/$см^3$;

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

m - масса анализируемого образца, г;

P - содержание Флуопиколида в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

где X_1, X_2- результаты параллельных определений, мг/кг;
r- значение предела повторяемости (таблица 1), при этом $r = 2.8\ \sigma_r$.
При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела
повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:
$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/кг при вероятности P= 0.95,
где $\bar{X}$- среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;
Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;
$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

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

В случае если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:
«содержание вещества в пробе менее 0,01мг/кг»*
* - 0.01 мг/кг - предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$,

где Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д,$$

где $\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

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

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

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

14. Разработчики

Калинин В.А., профессор, канд. с-х наук, Калинина Т.С., ст. науч. сотр., канд. с-х наук, Рыбакова О.И., науч. сотр., канд. с-х наук, Третьякова О.А., инженер.

ФГОУ ВПО Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева. Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов».

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

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

gost.e-ecolog.ru