Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств римсульфурона в кукурузном масле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2267—07

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 римсульфурона в кукурузном масле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания

МУК 4.1.2267-07

ББК 51.21
О60

О 60 **Определение** остаточных количеств римсульфурона в кукурузном масле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 20 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром "Агроэкология пестицидов и агрохимикатов" Минсельхоза России (В.А. Калинин - профессор, канд. с-х. наук., Е.В. Довгилевич - ст.н.сотр., канд. биол. наук, А.В. Довгилевич - ст.н.сотр., канд. хим. наук, Н.В. Устименко - ст.н.сотр., канд. биол. наук).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно – гигиеническому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 2 от 21 июня 2007 г.).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 24 сентября 2007 г.

4. Вводятся в действие с 10 декабря 2007 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25.

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
24 сентября 2007 г.
Дата введения: 10.12. 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

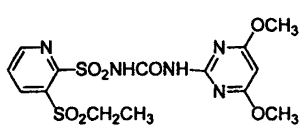
Определение остаточных количеств римсульфурона в кукурузном масле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1. 2267 – 07

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Римсульфурона в диапазоне 0,01 – 0,5 мг/кг в кукурузном масле.

Название действующего вещества по ИСО: Римсульфурон.

Название по ИЮПАК: 1-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-3-(3-этилсульфонил-2-пиридилсульфонил)мочевина



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{17}N_5O_7S_2$.
Молекулярная масса: 431,4.
Агрегатное состояние: порошок.
Цвет, запах: белого цвета, без запаха.
Давление насыщенного пара $1{,}5 \times 10^{-3}$ П $м^3$ $моль^{-1}$ (расчетное)

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25° С: K_{ow} logP = 0,288 (pH 5), -1,47 (pH 7) при 25°С.

Температура плавления: 88,1 °С.

Коэффициент распределения н-октанол-вода: 4,8 (pH 5); 4,65 (pH 7); 5,55 (pH 9).

pKa – 4,0 Растворимость в воде: 0,135 мг/дм^3 (pH 5), 7,3 мг/дм^3 (pH 7), 5,56 мг/дм^3 (pH 9).

В воде гидролизуется: DT_{50} 4,6 дня (pH 5), 7,2 дня (pH 7), 0,3 дня (pH 9).

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3 при 25°С): ацетон – 14,8, ацетонитрил – 17,2, этилацетат – 2,85, гексан < 0,01, метанол – 1,55, N,N-диметилформамид – 241, хлористый метилен – 35,5.

Римсульфурон быстро разлагается в почве. Подвергается главным образом химическому гидролизу и в очень малой мере микробиологической деградации. Скорость деградации зависит от pH, так как соединение стабильно в нейтральной среде и быстрее разлагается в щелочных и кислых почвах. DT_{50} в почве составляет 10-20 дней (в лабораторных условиях).

В растениях разлагается в течение нескольких часов: DT_{50} в кукурузе - 6 часов.

Краткая токсикологическая характеристика: Римсульфурон относится к мало опасным соединениям по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс составляет более 5000 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ для кроликов более 2000 мг/кг) токсичности и умеренно опасным веществам по ингаляционной ($ЛК_{50}$ для крыс (4 часа) более 5400 мг/м^3) токсичности. Не вызывает покраснения кожи, слабо раздражает слизистую оболочку глаз.

ДСД – 0,02 мг/кг/сутки; МДУ в зерне кукурузы 0,01 мг/кг, в кукурузном масле не установлен.

Область применения препарата:

Римсульфурон – гербицид системного действия, проникающий через корни и листья растений и ингибирующий биосинтез изолейцина и валина. Рекомендуется как послевсходовый гербицид

для контроля однолетних и многолетних трав и некоторых широколистных сорняков на посевах кукурузы. Также используется на посадках картофеля и томатов. Хорошо подавляет развитие чувствительных к нему сорняков при норме расхода 15 г д.в./га.

Римсульфурон в России применяется в качестве гербицида в посевах кукурузы и картофеля с нормой расхода до 15 г д.в./га. Он также входит в состав смесевых препаратов и комбинации с другими гербицидами.

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.

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

Таблица 1.

Метрологические параметры для Римсульфурона

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, %
Кукурузное масло	0,01-0,10	50	5,0	14,0	17,0
	0,1-0,5	25	4,0	11,0	12,0

Таблица 2.

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

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, ±, %
Кукурузное масло	0,01	0,01 – 0,5	80	2,5	2,42

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на определении Римсульфурона методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора после очистки перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на концентрирующих патронах на основе силикагеля (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», 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 и 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц для жидкостного хроматографа на 50-100 $мм^3$.

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

Хроматограф жидкостной Уотерс 510 с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу или другой аналогичного типа, 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

Римсульфурон, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,6% (фирма Дюпон де Немур Интернешнл, С.А)

Ацетон, осч. ТУ 2633-00-4-11291058-94

Ацетонитрил осч., УФ-200 нм, ТУ 6-09-2167-84.

Вода бидистиллированная, деионизированная, ГОСТ 7602-72.

Гексан, х.ч. д/спектроскопии, ТУ 6-09-06-657-84

Калий марганцовокислый, ч.д.а. ГОСТ 20490-75.

Кальций хлористый, х.ч. ГОСТ 4161-76.

Кислота орто-фосфорная , 85%, Fluka, каталожный номер 79621

Кислота уксусная, ледяная, ГОСТ 61-75

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

Натрий хлористый, х.ч. ГОСТ 4233-77.

Этиловый эфир уксусной кислоты, ч.д.а.., ГОСТ 223000-76.

Концентрирующие патроны Диапак Амин (0,6 г), ТУ 4215-002-05451931-94

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума для работы с концентрирующими патронами Диапак Амин

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1».

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

Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4.

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

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

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi или ИР-1М, ТУ 25-11-917-74 с водяной баней;

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

Колонка хроматографическая стальная, длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, Symmetry Shield RP18, зернение 5 мкм, фирма Уотерс.

Колбы конические, плоскодонные объемом 250, 500 и 1000 $см^3$, ГОСТ 9737-70

Концентраторы грушевидные и круглодонные, объемом 100 и 250 $см^3$, ГОСТ 10394-75

Насос диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

Предколонка хроматографическая стальная, Symmetry C 18, длиной 20 мм, внутренним диаметром 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма Уотерс

Стаканы стеклянные объемом 100-500 $см^3$, ГОСТ 25366-80Е.

Установка для перегонки растворителей

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

Фильтры для очистки растворителей, диаметром 20 мм с отверстиями пор 20 мкм, фирма Уотерс

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 реакти-

вами 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 допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном 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 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 концентрирующих патронов Диапак Амин для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на патронах, построение калибровочной кривой.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия (А.Гордон, Р.Форд Спутник химика, Москва, 1976 г., с.438-439)

7.1.2. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил перегоняют.

7.1.3. Очистка гексана

Гексан встряхивают с концентрированной серной кислотой, промывают бледно-розовым раствором перманганата калия до тех пор, пока раствор не перестанет обесцвечиваться, затем промывают водой, сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют (А.Гордон, Р.Форд Спутник химика, Москва, 1976 г., с.441).

7.1.4. Очистка бидистиллированной воды

Бидистиллят кипятят в течение 6 часов с марганцовокислым калием, добавленным из расчета 1 г/л, и затем перегоняют.

7.1.5. Очистка этилового эфира уксусной кислоты

Этиловый эфир уксусной кислоты промывают равным объемом 5% раствора соды, сушат над безводным хлористым кальцием (Беккер г.и др. Органикум, Москва 1979 г., с.372), кипятят в течение 1 часа с прокаленным сульфатом магния и затем перегоняют.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление 0,1% раствора орто-фосфорной кислоты

В мерную колбу объемом 1 $дм^3$ прибавляют 100 $см^3$ очищенной воды, 1 $см^3$ концентрированной орто-фосфорной кислоты, перемешивают, после чего доводят объем до метки очищенной водой.

7.2.2. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ

В плоскодонную колбу объемом 1 $дм^3$ помещают 400 $см^3$ ацетонитрила и 600 $см^3$ 0,1% раствора орто-фосфорной кислоты. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 $см^3$/мин в течение 5 минут, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 минуту.

7.2.3. Приготовление 0,1% раствора уксусной кислоты в этилацетате

В мерную колбу объемом 100 $см^3$ прибавляют 10 $см^3$ этилацетата, 0,1 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, перемешивают, после чего доводят объем до метки этилацетатом.

7.2.4. Приготовление 2% раствора уксусной кислоты в этилацетате

В мерную колбу объемом 100 $см^3$ прибавляют 10 $см^3$ этилацетата, 2,0 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, перемешивают, после чего доводят объем до метки этилацетатом.

7.2.5. Приготовление градуировочных растворов

7.2.5.1. Стандартный раствор с концентрацией Римсульфурона 1,0 мг/см^3

Взвешивают 50 мг Римсульфурона в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом.

7.2.5.2. Стандартный раствор с концентрацией Римсульфурона 10,0 мкг/см^3

Из стандартного раствора Римсульфурона с концентрацией 1,0 мг/см^3 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом при перемешивании.

7.2.5.3. Стандартные растворы Римсульфурона с концентрацией 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см^3 для построения калибровочной кривой

Методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см^3 и используют эти растворы для хроматографического исследования.

7.2.5.4. Стандартные растворы Римсульфурона с концентрацией 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см^3 для внесения в образцы масла

Из стандартного растворов в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мг/см^3 Римсульфурона методом последовательного разведения ацетоном готовят растворы, содержащие по 5,0; 2,0; 1,0 и 0,5 мкг/см^3, и используют эти растворы для внесения в образцы масла.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Римсульфурона в раство-

ре (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м 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. 9.2. Измеряют площадь пиков, рассчитывают среднее значение площади пика для каждой концентрации и строят график зависимости площади пика от концентрации Римсульфурона. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений (рисунок 1).

7.4. Подготовка концентрирующего патрона Диапак Амин для очистки экстрактов

7.4.1. 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.

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 10 см^3 этилацетата. Элюат отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.4.1.1. Проверка хроматографического поведения Римсульфурона на концентрирующем патроне Диапак Амин

Из стандартного раствора Римсульфурона в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/ см^3 отбирают 1 см^3, помещают в круглодонную колбу объемом 100 см^3 и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30°С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 этилацетата, тщательно обмывая стенки концентратора, и смыв вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетонитрила и хроматографируют.

Затем в исходный концентратор добавляют 10 см^3 0,1% уксусной кислоты в этилацетате, обмывают стенки концентратора и полученный раствор вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетонитрила и хроматографируют.

Исходный концентратор обмывают тремя порциями по 5 см^3 2% уксусной кислоты в этилацетате и последовательно вносят на патрон. Элюаты после прохождения каждой порции собирают в отдельные концентраторы, выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетонитрила и хроматографируют. Определяют фракции, содержащие Римсульфурон, объединяют их и рассчитывают объем растворителя, необходимого для вымывания вещества из патрона.

7.5. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку Symmetry Shield RP18 с предколонкой Symmetry C18 устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 25°С и скорости потока подвижной фазы 1 см^3/мин 3-4 часа.

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" (N 2051-79 от 21.08.79), а также в соответствии с ГОСТ 8808-91 «Масло кукурузное, ТУ»

Пробы масла кукурузы хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 0- 4° С не более 30 дней.

Для исследовательских целей допускается получение масла в лаборатории из проб зерна методом экстракции горячим растворителем при температуре не выше 40° С.

9. ПРОВЕДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

9.1. Кукурузное масло

Из пробы кукурузного масла отбирают в стакан навеску массой 10 г и переносят ее в делительную объемом 250 $см^3$ тремя порциями гексана объемом по 30 $см^3$. К масляно-гексановой смеси приливают порцию ацетонитрила, предварительно подогретого на водяной бане до 40°С, объемом по 30 $см^3$, встряхивают делительную воронку 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой сливают в концентраторе объемом 250 $см^3$, пропуская его через слой безводного сульфата натрия толщиной 1 см. Повторяют экстракцию Римсульфурона еще два раза, используя каждый раз по 30 $см^3$ ацетонитрила. Экстракты объединяют в концентраторе и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30°С.

Сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ этилацетата, тщательно обмывая стенки концентратора, и смыв вносят на патрон. Элюат отбрасывают. Затем в исходный концентратор добавляют 10 $см^3$ 0,1% уксусной кислоты в этилацетате, обмывают стенки концентратора и полученный раствор вносят на патрон. Элюат отбрасывают. Исходный концентратор еще раз обмывают 10 $см^3$ 2% уксусной кислоты в этилацетате и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30°С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила и хроматографируют.

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф "Waters" или другой с аналогичными характеристиками с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны.

Колонка стальная Symmetry Shield RP18, 4,6 мм х 25 см, зернением 5 мкм.

Предколонка стальная Symmetry C18, 3,9 мм х 2 см, зернением 5 мкм

Температура колонки: 25°С

Подвижная фаза: ацетонитрил –0,1% орто-фосфорная кислота в соотношении 40:60

Длина волны 230 нм

Время удерживания Римсульфурона 10,65- 11,08 мин.

Чувствительность 0,003 ед. оптической плотности на шкалу.

Объем вводимой пробы 20 мм^3.

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 Римсульфурона рассчитывают по формуле:

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

где X - содержание Римсульфурона в пробе, мг/кг или мг/дм^3;

Sст - высота (площадь) пика стандарта, мм;

Sпр - 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 Римсульфурона 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;

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

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

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$К_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д$,

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:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$| \quad К_к | \leq К, \qquad (2)$$

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, 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 имени К.А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (495) 976-37-68, факс: (495) 976- 43-26.

gost.e-ecolog.ru