Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Хлороталонила в виноградном и яблочном соках методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2277—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 Хлороталонила в виноградном и яблочном соках методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2277-07

ББК 51.21
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств Хлороталонила в виноградном и яблочном соках методом газожидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 18 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; Т. С. Калинина – ст. науч. сотрудник; А. В. Калинин – мл. науч. сотрудник).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по защите 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. Введены в действие с 10 декабря 2007 г.

5. Введены впервые в качестве дополнения.

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 декабря 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ХЛОРОТАЛОНИЛА В ВИНОГРАДНОМ И ЯБЛОЧНОМ СОКАХ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

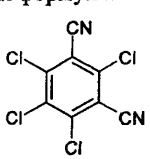
Методические указания МУК 4.1. 2277-07

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в виноградном и яблочном соках массовой концентрации Хлороталонила в диапазоне 0,005 - 0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: Хлороталонил

Название действующего вещества по ИЮПАК: Тетрахлоризофталонитрил.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_8Cl_4N_2$.

Молекулярная масса: 265,9.

Химически чистый Хлороталонил представляет собой белый кристаллический порошок без запаха.

Давление паров: 0,076 мПа при 25° С.

Температура плавления: 252,1°С.

Коэффициент перераспределения н-октанол/ вода: K_{ow} logP = 2,89.

Растворимость: ксилол – 80; циклогексан, диметилформамид – 30; ацетон – 20; керосин <10 г/кг; вода – 0,81 мг/л (при 25°С).

Хлороталонил является термически и химически стойким соединением, стабилен в кислых и слабо щелочных растворах; слабо гидролизуется при pH > 9. При попадании в почву он сорбируется органическим веществом и слабо передвигается по профилю. Под влиянием микроорганизмов Хлороталонил относительно быстро разрушается с $ДТ_{50}$ - 5 - 36 дней.

Краткая токсикологическая характеристика: Хлороталонил относится к малоопасным веществам по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс составляет более 10000 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ для кроликов составляет более 10000 мг/кг) токсичности и опасным по ингаляционной токсичности ($СК_{50}$ 4 час. для крыс 0,1 – 0,6 мг/л). При хроническом воздействии может вызывать опухоли почек и желудочно-кишечного тракта.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД (мг/кг/сут.) массы тела человека - 0,001.

МДУ (мг/кг) в яблоках, винограде – 0,01.

Область применения. Хлороталонил - контактный фунгицид защитного действия, препятствует прорастанию спор и конидий, не специфично связывая тиольные группы аминокислот, протеинов и пептидов, нарушая функции гликолитических и дыхательных ферментов клеток. Он высоко эффективен против септориоза и ржавчины на яровой и озимой пшенице; против пероноспороза на огурцах открытого грунта, семенниках лука, на хмеле; для борьбы с фитофторозом на картофеле и томатах, а также против различных видов грибковых заболеваний в посевах сахарной свеклы, на план-

тациях цитрусовых культур, винограда и яблок при нормах расхода 1,0 - 2,5 кг д.в./га.

В России применяется в качестве фунгицида на озимой и яровой пшенице, картофеле, огурцах открытого грунта, семенниках лука, семенных посевах томатов и на плантациях хмеля.

Определение остаточных количеств Хлороталонила в виноградном и яблочном соках методом газожидкостной хроматографии.

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

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, %
Виноградный и яблочный соки	0,01-0,1	50	4,3	12	14
	0,005 -0,01	100	6,2	17,5	22

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.

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, ±, %
1	2	3	4	5	6
Виноградный и яблочный соки	0,005	0,005 – 0,1	86,4	2,6	1,1

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на определении Хлороталонила методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов (ДПР, ДЭЗ) после его экстракции из соков органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением действующего вещества между несмешивающимися фазами и дополнительной очистки на патроне Диапак С.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность метода достигается за счет подбора колонки и условий программирования.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, РЕАКТИВЫ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, И МАТЕРИАЛЫ.

3.1. Средства измерений.

Весы аналитические Σ 11140, фирма «OHAUS».

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

Колбы мерные вместимостью 10, 50 и 100 см^3, ГОСТ 1770-74;

Микрошприц Гамильтон, вместимостью 10 мм^3;

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5 и 10 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 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 см^3, ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт Хлороталонила с содержанием д.в. 98,0% (фирма Сингента);

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, ГОСТ 2603-79.

Ацетонитрил, х.ч., ТУ 6-09-06-1092-83;

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72;

н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78;

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

Концентрирующие патроны Диапак С (0,6 г), ТУ 4215-002-05451931-94, БиоХимМак.

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

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Натрия хлорид, насыщенный водный раствор.

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб TYP LT1 фирмы «SKLO UNION».

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

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

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

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней В-480;

Концентраторы грушевидные на 100 и 250 $см^3$, НШ 29 КГУ – 100 (250) ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая HP-5 длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма J&W Scientific.

Насос вакуумный диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

Фильтры бумажные "красная лента", ТУ 6-09-2678-77.

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 подготовке проб 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 ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1.Подготовка патронов для очистки экстрактов

7.1.1. Подготовка концентрирующего патрона С (ДИАПАК).

Все растворы пропускают через патрон под вакуумом, скорость потока растворов не более 2 мл/мин (или 1 капля в 2 секунды). Патрон устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 мл, который используют как емкость для элюентов.

Патрон кондиционируют, пропуская через него последовательно 10 мл ацетона и 10 мл гексана. Смывы отбрасывают.

Нельзя допускать осушения поверхности патрона!

7.1.2. Проверка хроматографического поведения Хлороталонила на патроне Диапак С

В концентратор объемом 100 мл помещают 1 мл стандартного раствора Хлороталонила в ацетоне с концентрацией 0,1 мкг/мл.

Ацетон выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30°С. Хлороталонил в концентраторе растворяют в 5 мл гексана, тщательно обмывают концентратор, наносят раствор на патрон и пропускают через него со скоростью, указанной в разделе 7.1.1. Смыв отбрасывают.

Промывают патрон 10 мл гексана, смыв отбрасывают. После этого последовательно пропускают через патрон 3 порции смеси гексан:ацетон (10:1) по 5 мл каждая, собирая каждую порцию в отдельный концентратор. Собранные фракции выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 1 мл ацетона и вводят в хроматограф 1 мкл пробы. Фракции, содержащие Хлороталонил, объединяют, выпаривают досуха при температуре не выше 30°С. Сухой остаток вновь растворяют в 1 мл ацетона и вводят в хроматограф 1 мкл пробы. Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смыва с колонки и необходимый для очистки объем элюата.

7.2. Подготовка и кондиционирование колонки для газожидкостной хроматографии

Капиллярную колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе гелия при температуре на 20°С ниже предельного значения для выбранной неподвижной фазы в течение 8-10 часов.

7.3. Приготовление рабочих растворов

7.3.1. Приготовление насыщенного водного раствора хлористого натрия

В коническую колбу объемом 250 $см^3$ наливают 150 мл дистиллированной воды и насыпают в нее хлористый натрий при постоянном помешивании до тех пор, пока не образуется стойкий осадок. Колбу выдерживают в течение 30 мин., периодически помешивая раствор. Если осадок растворился, добавляют еще хлористого натрия до образования стойкого осадка.

7.3.2. Приготовление стандартных растворов

Навеску 50 мг Хлороталонила (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, растворяют 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 готовят стандартный раствор в ацетоне №2 с концентрацией 0,5 мкг/мл, который можно хранить в холодильнике в течение 30 дней.

Методом последовательного разбавления ацетоном исходного раствора № 2 готовят рабочие растворы Хлороталонила с концентрацией 0,005; 0,01; 0,05; 0,1 $мкг/см^3$ для построения калибровочного графика и для внесения в образцы, которые могут храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.4. Построение градуировочного графика

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Хлороталонила в растворе ($мкг/см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,005; 0,01; 0,05; 0,1 $мкг/см^3$.

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования (п. 9.2). Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

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

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

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 с ГОСТ 25892-83 – «Сок виноградный натуральный, ТУ» и ГОСТ 656-79 «Соки плодовые и ягодные натуральные. ТУ».

Пробы соков хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре +4^{O}С не более 10 суток.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

9.1. Виноградный и яблочный соки.

9.1.1. Экстракция Хлороталонила из анализируемой пробы

Пробу сока 10 г помещают в полипропиленовую банку с крышкой на 250 см^3, добавляют 10 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, 2 г кристаллического хлористого натрия и приливают 30 см^3 ацетонитрила. Банку с содержимым встряхивают на встряхивателе в течение 15 мин. После встряхивания все содержимое банки переносят в делительную воронку емкостью 250 см^3. После разделения фаз нижний слой сливают в стакан емкостью 100 см^3, а ацетонитрил – в чистую колбу емкостью 250 см^3.

Водно-солевую фазу из стакана возвращают в делительную воронку и повторяют переэкстракцию Хлороталонила в ацетонитрил еще 2 раза, используя каждый раз по 20 см^3 ацетонитрила и встряхивая смесь в течение двух минут. Водную фракцию отбрасывают. Объединенный ацетонитрильный экстракт переносят в делительную воронку, оставляют стоять 15 мин. Отделившийся водный слой отбрасывают.

Экстракт в воронке промывают двумя порциями гексана по 15 см^3 каждая, гексан отбрасывают. Оставшийся ацетонитрильный экстракт переносят в концентратор и выпаривают его на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка при температуре 40°С.

К водному остатку в концентраторе прибавляют 25 см^3 воды, перемешивают содержимое концентратора и переносят в делительную воронку емкостью 250 см^3. Обмывают концентратор еще

двумя порциями воды по 25 $см^3$ каждая и сливают в ту же делительную воронку. Приливают в делительную воронку 40 $см^3$ гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 1-2 минут. После расслоения фаз нижний водный слой сливают в стакан объемом 150 $см^3$, а гексан - через воронку с безводным сульфатом натрия в концентратор емкостью 250 $см^3$. Повторяют экстракцию еще два раза, используя каждый раз по 40 $см^3$ гексана. Объединенный гексановый экстракт выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40°С.

Далее проводят очистку пробы на колонке с Флоризилом.

9.1.2.Очистка экстракта на патроне Диапак С

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 10 $см^3$ гексана, отбирают пипеткой аликвоту объемом 5 $см^3$ и наносят на патрон, подготовленный как указано в п. 7.1.1.

Промывают патрон 10 $см^3$ гексана, смыв отбрасывают. Пропускают через патрон 15 $см^3$, собирают смыв в концентратор и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С досуха.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 5 $см^3$ ацетона и вводят в хроматограф 1 $мм^3$ пробы.

9.2. Условия хроматографирования

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.

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая HP-5 длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма J&W Scientific.

Температура термостата колонки программированная: начальная температура - 120° С, выдержка 4 минуты, нагрев колонки по 10° С в минуту до 170° С, затем по 25° С в минуту до 210° С; время анализа - 11 мин.

Температура испарителя – 250° С, детектора – 340° С.

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 6 кПа, линейная скорость – 22,984 см/сек, давление на выходе – 101,3 кПа; поток через колонку – 2,504 $см^3$/мин; мертвое время – 0,73 мин.

Газ 2 – гелий, режим - Splitless, деление потока - 1:40 (сброс пробы), начало сброса – 30 секунд, длительность сброса – 2 минуты, расход во время анализа – 10 $см^3$/мин;

Регулятор давления гелия – РРГ-10;

Регулятор расхода гелия – РРГ-11;

Газ 3 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 45 $см^3$/мин.

Продувка детектора и испарителя азотом после анализа – по 50 $см^3$/мин в течение 3 минут при температуре колонки 250° С. Расход газов: Г1 – 50; Г2 – 40; Г4 – 40 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания Хлороталонила - 10 мин 05 сек.

Минимально детектируемое количество Хлороталонила в анализируемом объеме – 0,005 нг

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,005 – 0,1 нг.

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

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Хлороталонила 0,1 мкг/$см^3$ соответственно, разбавляют.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Для определения содержания Хлороталонила в пробах методом ГЖХ используют следующую формулу:

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

где **X** - содержание Хлороталонила в пробе, мг/кг;

Sст - площадь пика стандарта, мВ;

Sпр - площадь пика образца, мВ;

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

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

D – коэффициент пересчета на аликвоту, равный 2-м;

m - масса анализируемого образца, г;

P - содержание Хлороталонила 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 предел повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \bar{\Delta})$ 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 меньше нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:
*«содержание вещества в пробе менее 0,005мг/кг»**
** - 0.005 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 $К_к$ 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:

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

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).
Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \leq K, \qquad (2)$$

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., Калинина Т.С., Калинин А.В., 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.

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

gost.e-ecolog.ru