Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств прогексадиона-кальция в зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3234—14

Издание официальное

Москва • 2015

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 прогексадиона-кальция в зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3234—14

ББК 51.23
О62

О62 **Определение** остаточных количеств прогексадиона-кальция в зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—15 с.

ISBN 978—5—7508—1373—5

1. Разработаны сотрудниками ФБГНУ Всероссийский НИИ защиты растений Федерального агентства научных организаций, Санкт-Петербург, Пушкин (В. И. Долженко, И. А. Цибульская, А. О. Берестецкий, Е. В. Полуэктова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 6 ноября 2014 г. № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия населения, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 22 декабря 2014 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 978—5—7508—1373—5

© Роспотребнадзор, 2015
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
22 декабря 2014 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств прогексадиона-кальция в зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3234—14

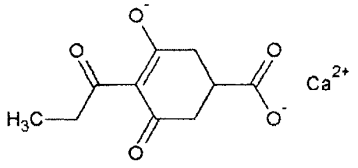
Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.181/01.00043/2014.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации прогексадиона-кальция в зерне зерновых культур в диапазоне концентраций 0,025—0,5 мг/кг, в соломе 0,25—2,5 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Прогексадион-кальция.

Структурная формула:



Кальций 3-оксидо-5-оксо-4--пропионилциклогекса-3-енкарбоксилат (IUPAC).

Молекулярная масса: 250,3.

Брутто формула: $C_{10}H_{10}CaO_5$.

Химически чистое вещество представляет собой мелкодисперсный белый порошок без запаха.

Температура плавления > 360 °С.

Давление пара 1,33 × 10^{-2} мРа (20 °С).

Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода Kow log P = –2,90.

Растворимость в воде (мг/дм^3, 20 °С): 174.

Растворимость в органических растворителях (мг/дм^3, 20 °С): метанол – 1,11; ацетон – 0,038.

Стабилен в водных растворах ($ДТ_{50}$ составляет 5 дней при pH 5,0 и температуре 20 °С и 83 дня при pH 9,0). Устойчив к нагреванию до 200 °С и воздействию солнечного света. pKa 5,15.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая оральная токсичность для крыс и мышей > 5 000 мг/кг. При подкожном введении крысам $ЛД_{50}$ > 2 000 мг/кг. Оказывает слабое раздражающее действие на глаза, но не раздражает кожу (кролики). Ингаляционная токсичность для крыс LC_{50} составляет 4,21 мг на 1 литр воздуха.

Область применения. Регулятор роста растений. Используется в качестве средства от полегания мелкозерновых злаков. Также может быть использован как замедлитель роста дерна, земляных орехов и цветов или для ингибирования удлинения новых побегов фруктовых деревьев.

В России для прогексадиона-кальция установлены гигиенические нормативы для плодовых семечковых культур – МДУ 0,5 мг/кг.

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 табл. 1, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности*) (границы относительной погрешности), ±δ, %
Зерно	0,025—0,5	7	9	12	23
Солома	0,25—2,5	7	8	11	22

*) соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$. при коэффициенте охвата $к = 2$.

Таблица 2

Полнота извлечения прогексадиона, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для $n = 20$, $P = 0,95$

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг (мг/дм^3)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Зерно	0,025	0,025—0,5	80,2	6,6	5,5
Солома	0,25	0,25—2,5	79,5	6,7	5,6

2. Метод измерения

Методика основана на определении прогексадиона-кальция по свободной кислоте прогексадиону методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового (УФ) детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем с последующей очисткой экстрактов на концентрирующих патронах для твердофазной экстракции, заполненных ионобменной смолой.

Идентификация прогексадиона проводится по времени удерживания, количественное определение – методом абсолютной калибровки. Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим УФ-детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Весы аналитические с пределом взвешивания до 210 г и пределом допустимой погрешности 0,2 мг	ГОСТ 24104—01
Весы технические с пределом взвешивания до 400 г и допустимой погрешностью 0,1 г	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные на 10, 100 и 1 000 см^3	ГОСТ 23932—90
Микродозаторы одноканальные переменного объема от 200 до 1 000 мм^3 и от 1 до 5 см^3	

Пипетки градуированные объемом 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные на 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90

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

3.2. Реактивы

Ацетонитрил, класс 5, осч	ТУ 2634-002-54260861—13
Натрий фосфорнокислый 1-замещенный 2-водный (дигидрофосфат натрия), ч	ГОСТ 245—76
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная, деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Хлористый метилен, хч	ТУ 2631-019-44493179—98
н-Гексан, хч	ТУ 2631-003-05807999—98
Метанол, хч	ГОСТ 6995—77
Натрия гидроксид, чда	ГОСТ 4328—77
Натрий хлористый, чда	ГОСТ 4233—77
Натрий серно-кислый безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Серная кислота, осч	ГОСТ 14262—78
Ортофосфорная кислота, хч	ГОСТ 6562—80
Муравьиная кислота, ч	ГОСТ 5848—73
Стандарт прогексадиона с содержанием основного компонента 99,6 %	
Трифторуксусная кислота, ч	ТУ 6-09-3877—80

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

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка, заполненная сорбентом с привитой фазой, включающей гидрофильную карбаматную группу в цепи С18, (100 × 2,1) мм, 1,7 мкм	
Вакуумный манипулятор для работы с патронами для твердофазной экстракции	
Ванна ультразвуковая	ТУ 3.836.008
Воронки лабораторные В-75-110	ГОСТ 25336—82
Воронки делительные объемом 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронка Бюхнера	
Гомогенизатор	МРТУ 42-1505-5-63

Колбы плоскодонные на шлифах КШ 250 29/32 ТС	ГОСТ 25336—82
Колбы-концентраторы емкостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Патроны анионообменные для твердофазной экстракции, масса сорбента 0,5 г	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические объёмом 100, 200 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Центрифуга с максимальной рабочей частотой вращения 4 000 об./мин	
Пробирки полипропиленовые центрифужные с крышками объемом 50 $см^3$	

Примечание. Допускается применение оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

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

При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа и работе с электроустановками необходимо соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 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».

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвер-

дивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

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

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом работы аналитическую колонку кондиционируют в потоке подвижной фазы (0,3 $см^3$/мин) до стабилизации нулевой линии.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. *Приготовление 0,005 М раствора ортофосфорной кислоты*: в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 200 $см^3$ воды для лабораторного анализа, прибавляют 0,5 г 98 %-й ортофосфорной кислоты и доводят объем до метки водой.

7.2.2. *Приготовление подвижной фазы*: в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 250 $см^3$ ацетонитрила и доводят объем до метки раствором 0,005 М ортофосфорной кислоты.

7.2.3. *Приготовление 2,5М раствора серной кислоты.*

В мерную колбу объёмом 1 $дм^3$ добавляют 800 $см^3$ бидистиллированной воды, 141,24 $см^3$ серной кислоты и доводят до метки бидистиллированной водой.

7.2.4. *Экстракционная смесь.*

В мерную колбу объёмом 1 $дм^3$ помещают 990 $см^3$ ацетонитрила и добавляют 10 $см^3$ 2,5М раствора серной кислоты.

7.2.5. *Приготовление 5%-го раствора фосфорно-кислого натрия.*

В мерную колбу объёмом 1 $дм^3$ помещают 50 г натрия фосфорнокислого 1-замещенного 2-водного, растворяют при перемешивании в 600 $см^3$ дистиллированной воды и доводят объём раствора до метки.

7.2.6. *Приготовление 10 М раствора ортофосфорной кислоты.*

В мерную колбу объёмом 200 $см^3$ добавляют 95,18 $см^3$ бидистиллированной воды, затем осторожно добавляют 104,82 $см^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты.

7.2.7. *Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия.*

В мерную колбу объёмом 1 дм^3 помещают 320 г кристаллического хлористого натрия, растворяют при перемешивании в 600 см^3 бидистиллированной воды и доводят объём раствора до метки.

7.2.8. *Приготовление 0,1 н раствора гидроксида натрия.*

В мерную колбу объёмом 1 дм^3 помещают 4 г кристаллического гидроксида натрия и растворяют при перемешивании в 800 см^3 бидистиллированной воды, доводя объём раствора до метки.

7.2.9. *Приготовление элюента № 1 (метанол – 0,1 н гидроксид натрия в соотношении 20 : 80).*

В мерной колбе объёмом 100 см^3 смешивают 20 см^3 метанола и 80 см^3 0,1 н раствора гидроксида натрия. Полученную смесь перемешивают.

7.2.10. *Приготовление элюента № 2 (1 %-й водный раствор муравьиной кислоты).*

В мерную колбу объёмом 1 дм^3 помещают 990 см^3 бидистиллированной воды и добавляют 10 см^3 муравьиной кислоты при перемешивании.

7.2.11. *Приготовление 50 %-го раствора метанола.*

В мерную колбу объёмом 100 см^3 вносят 50 см^3 метанола и доводят до метки бидистиллированной водой, полученную смесь перемешивают.

7.2.12. *Приготовление элюента № 3 (1 %-й раствор муравьиной кислоты в 50 %-ом метаноле).*

В мерную колбу объёмом 100 см^3 помещают 99 см^3 смеси метанол-вода в соотношении 50 : 50 по объёму и добавляют 1 см^3 муравьиной кислоты.

7.2.13. *Приготовление элюента № 4* (1 %-й раствор муравьиной кислоты в метаноле).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 добавляют 99 см^3 метанола и при перемешивании добавляют 1 см^3 муравьиной кислоты.

7.3. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.3.1. *Основной раствор с концентрацией 0,1 мг/см^3*: точную навеску прогексадиона (10 ± 0,1 мг) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки тем же растворителем.

Градуировочные растворы с концентрациями 0,125, 0,25, 0,5, 1,0 и 2,5 мкг/см^3 готовят методом последовательного разбавления по объему, используя раствор подвижной фазы.

7.3.2. *Раствор № 1 с концентрацией 2,5 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 2,5 см^3 основного раствора и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.3. *Раствор № 2 с концентрацией 1,0 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1,0 см^3 основного раствора и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.4. *Раствор № 3 с концентрацией 0,5 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 5,0 см^3 раствора № 2 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.5. *Раствор № 4 с концентрацией 0,25 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 5,0 см^3 раствора № 3 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.6. *Раствор № 5 с концентрацией 0,125 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 5,0 см^3 раствора № 4 и доводят объем до метки подвижной фазой.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 4 недель, градуировочные растворы – в течение суток.

При изучении полноты определения для внесения в матрицу используют ацетонитрильные растворы прогексадиона с концентрациями 1,0 и 10,0 мкг/см^3, которые готовят из основного стандартного раствора (п. 7.3.1) с концентрацией 0,1 мг/см^3 методом последовательного разбавления ацетонитрилом.

7.4. Построение градуировочного графика

Для установления градуировочной характеристики (площадь пика – концентрация прогексадиона в растворе) в хроматограф вводят по 10 мм^3 градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации прогексадиона в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) в уравнении линейной регрессии:

$$C = KS, \text{ где}$$

S – площадь пика градуировочного раствора.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

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

C – аттестованное значение массовой концентрации прогексадиона в градуировочном растворе,

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

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

7.5. Подготовка анионообменных патронов для твердофазной экстракции

Патрон промывают 10 см^3 1 %-го раствора муравьиной кислоты в метаноле и подсушивают током воздуха. Затем патроны последовательно промывают 5 см^3 метанола и 5 см^3 воды. Нельзя допускать высыхания верхнего слоя сорбента.

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), а также в соответствии с ГОСТ Р 50436—92 (ИСО 950-79) «Зерновые. Отбор проб зерна». Пробы зерна и соломы для определения остатков прогексадиона в урожае хранят в бумажной или тканевой упаковке при комнатной температуре. Перед анализом пробы зерна доводят до стандартной влажности и измельчают.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция

Образец измельчённого зерна массой (5 ± 0,1) г или соломы массой (1 ± 0,1) г помещают в центрифужные пробирки вместимостью 50 см^3, добавляют 35 см^3 экстракционной смеси, приготовленной по п. 7.2.4, интенсивно перемешивают в течение 10 мин и центрифугируют при 4 000 об./мин в течение 5 мин. Надосадочную жидкость декантируют и переносят в испарительную колбу объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют дважды с 35 и 30 см^3 смеси, после чего объединённый экстракт упаривают на роторном испарителе при температуре бани не выше 45 °С до объёма 10 см^3.

К полученному экстракту добавляют 50 см^3 5 %-го раствора дигидрофосфата натрия и переносят в делительную воронку. Испарительную колбу обмывают 50 см^3 новой порции 5 %-го раствора дигидрофосфата натрия и переносят в ту же делительную воронку. Затем в нее добавляют 50 см^3 н-гексана и встряхивают несколько минут. Водный слой отделяют (органический – отбрасывают) и доводят до pH 3 с помощью 10М ортофосфорной кислоты, после чего добавляют 30 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия. Прогексадион переэкстрагируют дважды хлористым метиленом порциями по 50 см^3, встряхивая делительную воронку в течение 2—3 мин. Органическую фазу фильтруют через слой безводного сульфата натрия (2 г) в испарительную колбу объемом 250 см^3, осушитель промывают 10—15 см^3 хлористого метилена и вносят в ту же испарительную колбу. Полученный раствор выпаривают досуха на роторном испарителе при температуре не выше 40 °С.

9.2. Очистка на анионообменных патронах для твердофазной экстракции

Остаток в колбе, полученный при упаривании экстрактов зерна или соломы, растворяют в 10 см^3 0,1н раствора гидроксида натрия, помещая образцы в ультразвуковую ванну на 2—3 мин. Раствор вносят в кондиционированный анионообменный патрон со скоростью пропускания раствора 1—2 капли в секунду. После нанесения раствора патрон промывают 10 см^3 0,1 н раствора гидроксида натрия, элюат отбрасывают. Затем патрон промывают последовательно 10 см^3 элюента № 1 и 10 см^3 метанола, элюат отбрасывают. Патрон подсушивают током воздуха. После этого патрон последовательно промывают по 10 см^3 элюентов № 2 и 3. Патрон подсушивают током воздуха, после чего прогексадион элюируют 10 см^3 элюента № 4. Элюат упаривают на роторном испарителе при температуре не выше 45 °С. Сухой остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы для ВЭЖХ (приготовленной по п. 7.2.2) и анализируют на содержание прогексадиона. 10 мм^3 полученного раствора вводят в хроматограф.

9.3. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим УФ-детектором. Элюирование в системе ацетонитрил–0,005М ортофосфорная кислота в соотношении 25 : 75 по объему. Скорость потока 0,3 см^3/мин. Дозируемый объем 10 мм^3. Колонка, заполненная сорбентом с привитой фазой, включающей гидрофильную карбаматную группу в цепи С18, (100 × 2,1) мм, 1,7 мкм. Температура колонки 40 °С. Детектирование на длине волны 275 нм. Время удерживания прогексадиона 2,65 ± 0,055 мин.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в интервале концентраций 0,125—2,5 мкг/см^3.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание прогексадиона-кальция в зерне (или соломе) X (мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot K \cdot V}{P} \cdot \frac{100}{f} \cdot F \text{, где}$$

S_x – площадь пика прогексадиона на хроматограмме испытуемого образца, (AU-сек);

K – градуировочный коэффициент, найденный на стадии построения соответствующей градуировочной зависимости;

V – объём пробы, подготовленной для хроматографического анализа, см^3;

P – навеска (объем воды) анализируемого образца, г (см^3);

f – полнота извлечения прогексадиона, приведенная в табл.2,

F – фактор пересчета содержания прогексадиона в его кальциевую соль (250,3/212,2 = 1,18).

Содержание остаточных количеств прогексадиона-кальция в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор прогексадиона с концентрацией 2,5 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r \text{, где}$$

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:

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

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

Δ – *граница абсолютной погрешности, мг/кг;*

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}$$

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 нижней границы определения» (например: менее 0,05 мг/кг*, где * – 0,05 мг/кг – предел обнаружения прогексадиона-кальция в зерне).

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «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 с применением метода добавок.

Величина добавки C_{∂} должна удовлетворять условию:

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

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

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X' - X - C_д, \text{ где}$$

X', X, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'} + \Delta^2_{л,X}} \quad (1)$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \quad (2)$$

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.

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):

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

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

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

Определение остаточных количеств прогексадиона-кальция в зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

МУК 4.1.3234—14

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор Н. В. Кожока
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 6.11.15

Формат 60x84/16 Печ. л. 1,0
Тираж 125 экз. Заказ 65

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

gost.e-ecolog.ru