Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.3182—4.1.3189—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 пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.3182—4.1.3189—14

ББК 51.23+51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—112 с.

ISBN 978—5—7508—1313—1

1. Разработаны сотрудниками ГНУ «Всероссийский НИИ защиты растений» Россельхозакадемии.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 26.06.2014 № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 24 июля 2014 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 02.04.15

Формат 60x84/16 Усл. печ. л. 6,51

Тираж 150 экз. Заказ 29

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
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Отделение реализации, тел./факс 8(495)952-50-89

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

Содержание

Определение остаточных количеств бромоксинила в масле кукурузном методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3182—14 4

Определение остаточных количеств квинмерака в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3183—14 16

Определение остаточных количеств сульфосульфурона в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3184—14 30

Определение остаточных количеств прохлораза в зеленой массе, семенах и масле подсолнечника и рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3185—14 44

Определение остаточных количеств диметоморфа в салате методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3186—14 57

Определение остаточных количеств эпоксиконазола в зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3187—14 70

Определение остаточных количеств ацетамиприда в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3188—14 84

Определение остаточных количеств тиофанат-метила и карбендазима в зеленой массе, соломе и зерне хлебных злаков, ботве и корнеплодах сахарной свеклы, яблоках и яблочном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3189—14 97

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств квинмерака в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3183—14

Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.174/01.00043/2014.

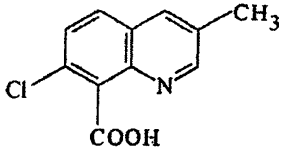
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода газожидкостной хроматографии для определения в ботве и корнеплодах сахарной свеклы массовой концентрации квинмерака в диапазоне концентраций 0,05—0,5 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: квинмерак.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 7-хлор-3-метилхинолинил-8-карбоновая кислота.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{11}H_8ClNO_2$.

Молекулярная масса: 221,63.

Химически чистый препарат – бесцветное кристаллическое вещество без запаха.

Температура плавления: 244 °С. Давление пара при 20 °С: < 0,01 мПа.

Коэффициент распределения октанол–вода K_{ow} logP = –1,11 (pH 7), 20 °С. pK_a – 4,32 (20 °С).

Растворимость при 20 °С, г/дм^3: в воде – 240; ацетоне и хлористом метилене – 2,0; этаноле и ацетонитриле – 1,0; н-гексане и этилацетате < 1,0.

Стабилен при нагревании, на свету и в водной среде при pH 3—9. $ДТ_{50}$ в почве 12—38 дней.

Краткая токсикологическая характеристика. $ЛД_{50}$ пероральная (в мг/кг) для крыс > 5 000, дермальная > 2 000. Не оказывает раздражающего действия на кожу и глаза кроликов.

Гигиенические нормативы. МДУ для квинмерака в рапсе 0,1 мг/кг, в сахарной свекле не устновлен.

Область применения. Гербицид для борьбы с однолетними двудольными сорными растениями, эффективен на посевах сахарной свеклы и рапса.

1. Погрешность измерений

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.

Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон измерений, массовая концентрация, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель промежуточной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение в условиях вариации факторов «время», «оператор» в одной лаборатории), $\sigma_{R_д}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$, %
Ботва сахарной свеклы от 0,05 до 0,5 вкл.	9	11	12	24
Корнеплоды сахарной свеклы от 0,05 до 0,5 вкл.	9	11	12	24
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$				

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для полного диапазона концентраций ($n = 20$, $P = 0,95$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота определения квинмерака в ботве и корнеплодах сахарной свеклы

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Ботва	0,05	0,05—0,5	84,0	5,8	5,3
Корнеплоды	0,05	0,05—0,5	86,2	5,5	5,0

2. Метод измерений

Методика основана на определении квинмерака методом газожидкостной хроматографии с использованием электронозахватного детектора (ДЭЗ) или детектора постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) после его извлечения из растительного материала ацетоном с последующей очисткой экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, метилировании и дальнейшей очисткой на колонке с флорисилом.

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

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с ДЭЗ или ДПР

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 со шлифом емкостью 25, 50, 100 $см^3$ — ГОСТ 23932—90

Микрошприц — ТУ 2-833-106

Пипетки градуированные емкостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки мерные со шлифом емкостью 10,0 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Цилиндры мерные емкостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90

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

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт квинмерака с содержанием основного компонента 99,6 %	
Ацетон, осч	ТУ 2633-004-11291058—94
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—79
н-Гексан, хч	ТУ 2631-003-05807999—98
Дихлорметан, хч	ТУ 2631-019-44493179—98
N-Нитрозометилмочевина, хч	ТУ 6-09-11-1643—82
Калия гидроксид, чда	ГОСТ 24363—80
Кислота муравьиная, чда	ГОСТ 5848—73
Натрий серно-кислый безводный, ч, свежепрокаленный	ГОСТ 4166—76
Флорисил зернения 150—250 μм, с содержанием воды ≤ 2,5 %.	
Элюент № 1 – н-гексан : этилацетат, 50 : 50, по объёму	
Элюент № 2 – н-гексан : этилацетат, 70 : 30, по объёму	
Этилацетат, хч	ГОСТ 1138—84
Эфир диэтиловый, чда	ТУ 2600-001-43852015—05

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

3.3. Вспомогательное оборудование и материалы

Азот газообразный в баллонах с редуктором	ТУ-6-16-40-14—88
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные объемом 500 $см^3$	ГОСТ 8613—75
Воронки лабораторные конусные	ГОСТ 25 336—82Е
Устройство перемешивающее (50—200 колебаний в минуту)	ТУ4389-007-44330709—11

Колбы плоскодонные на шлифах КШ500 29/32 ТС	ГОСТ 25 336—82Е
Колбы-концентраторы емкостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25 336—82Е
Колонка хроматографическая стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм с полярной неподвижной фазой на инертном носителе (0,16—0,20)	
Колонка стеклянная хроматографическая длиной 25 см, диаметром 10 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические объёмом 100, 200 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Установка для упаривания растворителей в токе азота	
Фильтры бумажные быстрой фильтрации	ТУ 2642-001-42624157—98
Эксикатор вакуумный	ГОСТ 25336—82

Примечание. Допускается применение оборудования и материалов 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—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

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—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 мПа (150 $кгс/см^2$) необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воз-

духоводов и газопроводов под давлением» ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом газожидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 14.

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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Отбор и хранение проб

Отбор проб свеклы производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051—79), а также в соответствии с ГОСТ 1722—85 «Свекла столовая свежая, заготовляемая и поставляемая». Для длительного хранения аналитические пробы свеклы (ботва и корнеплоды) помещают в морозильную камеру с температурой −18 °С и хранят в закрытой полиэтиленовой таре.

8. Подготовка к определению

8.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

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

8.2. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа насадочную колонку, не присоединяя к детектору, кондиционируют в токе инертного газа (азот) при температуре 250 °С до получения стабильной нулевой линии.

8.3. Приготовление растворов

8.3.1. Приготовление 40 %-го гидроксида калия. В мерную колбу на 100 см^3 наливают 40 см^3 дистиллированной воды, вносят в колбу 40 г гидроксида калия. Раствор перемешивают и после охлаждения доводят до метки дистиллированной водой.

8.3.2. Приготовление элюента № 1 для колоночной хроматографии. В мерной колбе объемом 100 см^3 смешивают 50 см^3 н-гексана и 50 см^3 этилацетата.

8.3.3. Приготовление элюента № 2 для колоночной хроматографии. В мерной колбе объемом 100 см^3 смешивают 70 см^3 н-гексана и 30 см^3 этилацетата.

8.3.4. Приготовление метилирующей смеси. В коническую колбу 100 см^3 вносят 20 см^3 40 %-го раствора гидроксида калия и 50 см^3 диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 3—4 °С. После чего в колбу начинают постепенно добавлять нитрозометилмочевину (5 г), осторожно покачивая колбу. Колбу оставляют в холодной бане на 10—15 мин, затем сливают полученный раствор диазометана в чистую колбу и сушат над гидроксидом калия в течение 3 ч в эксикаторе в вытяжном шкафу. Колбу с метилирующей смесью хранят в холодильнике 24—48 ч неплотно закрытой.

8.4. Приготовление основного и градуировочных растворов

8.4.1. Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/см^3. Точную навеску квинмерака (50 ± 0,1) мг помещают в мерную колбу на 100 см^3, растворяют в ацетоне и доводят до метки тем же растворителем.

Рабочие растворы с концентрациями 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 мкг/см^3 готовят методом последовательного разбавления основного раствора по объему, используя н-гексан.

8.4.2. Раствор № 1 с концентрацией квинмерака 5 мкг/см^3. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1 см^3 основного раствора и доводят объем до метки гексаном.

8.4.3. Раствор № 2 с концентрацией квинмерака 2,5 мкг/см^3. В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 5 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки гексаном.

8.4.4. Раствор № 3 с концентрацией квинмерака 1 мкг/см^3. В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 5 см^3 раствора № 3 и доводят объем до метки гексаном.

8.4.5. Раствор № 4 с концентрацией квинмерака 0,5 мкг/см^3. В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 5 см^3 раствора № 3 и доводят объем до метки гексаном.

Основной раствор хранится в холодильнике в течение 2 месяцев, рабочие растворы – в течение 2 недель.

Для внесения в образец ботвы или корнеплодов сахарной свеклы при определении полноты извлечения используют растворы квинмерака, приготовленные из основного раствора методом последовательного разбавления ацетоном.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные пробирки со шлифом емкостью 5,0 см^3 вносят по 1,0 см^3 рабочих растворов квинмерака с концентрациями 5,0; 2,5; 1,0 и 0,5 мкг/см^3. Растворитель в пробирках упаривают в токе азота досуха и проводят метилирование квинмерака по п. 8.5.

8.5. Метилирование квинмерака

В пробирки с сухим остатком добавляют по 2,0 см^3 свежеприготовленного по п. 8.3.4 эфирного раствора диазометана. Пробирки закрывают пробками и ставят на 12—14 ч (на ночь) в холодильник с температурой 4—6 °С. После этого этиловый эфир в пробирках упаривают в токе азота досуха и сухой остаток растворяют в 1,0 см^3 н-гексана.

8.6. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика (площадь пика – концентрация квинмерака в растворе) в хроматограф вводят по 1 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 определяемого компонента в градуировочном растворе.

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

$$C = K\,S, \text{ где}$$

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 определяемого компонента в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в градуировочном растворе;

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

8.7. Подготовка колонки с флорисилом для дополнительной очистки экстракта

8.7.1. На дно стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 10 мм с закрытым краном помещают тампон из стекловаты и частично заполняют элюентом № 1 и затем через воронку вливают непрерывной струей подвижную суспензию 4 г флорисила в элюенте № 1, дают растворителю слиться через кран, чтобы сорбент осел, и постукивают по колонке куском толстостенного резинового шланга, чтобы сорбент уплотнился, не допуская падения уровня растворителя ниже уровня слоя сорбента с помощью крана. Сверху наносят слой 5—10 мм безводного сульфата натрия и, открыв кран, промывают колонку 20 см^3 н-гексана. Когда уровень растворителя достигнет верхнего слоя сорбента в колонке, кран закрывают. Колонка готова к работе.

8.7.2. Проверка хроматографического поведения метилового эфира квинмерака на колонке с флорисилом.

В круглодонную колбу емкостью 10 см^3 отбирают 1 см^3 стандартного раствора метилового эфира квинмерака в н-гексане с концентраци-

ей 1 мкг/см^3. Отдувают растворитель током азота. Сухой остаток количественно переносят тремя порциями по 2 см^3 н-гексана в подготовленную хроматографическую колонку с флорисилом.

Промывают колонку последовательно 10 см^3 н-гексана, 10 см^3 элюента № 1 и 30 см^3 элюента № 2, отбирая фракции по 10 см^3 каждая. Фракции упаривают досуха, растворяют в 2 см^3 гексана и анализируют на содержание метилового эфира квинмерака.

Фракции, содержащие метиловый эфир квинмерака, объединяют, упаривают досуха, остаток растворяют в 2 см^3 гексана и вновь хроматографируют. Рассчитывают содержание метилового эфира квинмерака в объединенной фракции, определяют полноту вымывания из колонки и необходимый для этого объем элюента.

Примечание. Необходимо проверять профиль вымывания метилового эфира квинмерака при использовании новой партии сорбента и растворителей.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция квинмерака из ботвы и корнеплодов свеклы и его метилирование

К навеске (50 ± 0,5) г измельченных корнеплодов или ботвы сахарной свеклы добавляют 100 см^3 ацетона и встряхивают в течение 30 мин в перемешивающем устройстве. Экстракт аккуратно сливают, фильтруя через бумажный фильтр под вакуумом на воронке Бюхнера в коническую колбу объемом 500 см^3. Экстракцию повторяют еще дважды порциями ацетона по 100 см^3. Осадок на фильтре промывают 20 см^3 ацетона. Из объединенного фильтрата отбирают аликвоту раствора, эквивалентную 10 г навески, т. е. $^1/_5$ часть суммарного объема фильтрата, и упаривают на роторном вакуумном испарителе при температуре 30 °С до водного остатка.

Водный остаток переносят в делительную воронку емкостью 250 мл. Концентратор обмывают 100 см^3 дистиллированной воды и присоединяют к водному остатку. В делительную воронку вносят 30 см^3 н-гексана, встряхивают в течение 2 мин и после разделения фаз гексановый слой отбрасывают. Промывку водного остатка повторяют дважды порциями н-гексана по 30 см^3. Водный остаток подкисляют муравьиной кислотой до pH 3,5 и экстрагируют квинмерак 50 см^3 дихлорметана, встряхивая делительную воронку в течение 2 мин. Органический слой собирают, фильтруя его через фильтр с безводным сульфатом натрия, в

колбу-концентратор объемом 100 см^3. Операцию повторяют еще дважды порциями дихлорметана по 30 см^3. Промывают фильтр 10 см^3 дихлорметана. Объединенный органический экстракт упаривают на роторном вакуумном испарителе при температуре 30 °С до объема 1—2 см^3, затем досуха в токе азота. Сухой остаток метилируют по п. 8.5.

В хроматограф вводят 2 мм^3 раствора.

При необходимости проводят дополнительную очистку экстракта на колонке с флорисилом по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта на колонке с флорисилом

Сухой остаток, полученный по п. 8.1, растворяют в 5 см^3 н-гексана и переносят на колонку с флорисилом. Элюат отбрасывают. Колбу-концентратор последовательно обмывают 10 см^3 н-гексана и 10 см^3 элюата № 2, каждый раз перенося смывы на колонку. Элюаты отбрасывают. Метиловый эфир квинмерака элюируют 15—20 см^3 элюата № 1 в колбу-концентратор, раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 н-гексана. В хроматограф вводят 2 мм^3 раствора.

10. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов, колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, с неподвижной полярной фазой на инертном носителе (0,16—0,20). Температура колонки: 210 °С, детектора: 300 °С, испарителя: 250 °С. Расход газа-носителя 1 (азот): 50 см^3/мин. Дозируемый объем: 2 мм^3. Анализируемый объем: 1 см^3. Абсолютное время удерживания квинмерака (в виде метилового эфира): (3,75 ± 0,05) мин.

11. Обработка результатов анализа

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

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

X – содержание квинмерака в пробе, мг/кг;

H_2 – площадь пика анализируемого вещества, мм^2 (усл. ед.);

H_1 – площадь пика стандартного вещества, мм^2 (усл. ед.);

C – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;

V – объём экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

P – масса анализируемого образца, г.

Содержание остаточных количеств квинмерака в анализируемом образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений. При получении зашкаленных пиков анализируемый раствор разбавляют н-гексаном.

12. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;

r – значение предела повторяемости ($r = 2{,}8\sigma_r$).

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

13. 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:

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

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

В случае, если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде: «*содержание вещества в пробе менее 0,05 мг/кг*»*, где * – 0,05 мг/кг – предел определения квинмерака в корнеплодах свеклы.

14. 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».

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

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.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

Разработаны сотрудниками «Всероссийского НИИ защиты растений», С.-Петербург (Долженко В. И., Цибульская И. А., Карпова Л. М.).

gost.e-ecolog.ru