ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
_____ С.А. Хахалин
«__» октября 2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГЛИФОСАТА (РАУНДАПА) И ЕГО ОСНОВНОГО МЕТАБОЛИТА (АМИНОМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ) В ПИТЬЕВЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.2:4.263-2011

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2011 г.

gost.e-ecolog.ru

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовых концентраций глифосата (раундапа) и его основного метаболита аминометилфосфоновой кислоты (АМФК) в питьевых и природных водах в диапазоне от 0,01 до 0,1 мг/дм^3.

Продолжительность анализа одной пробы не менее 7 часов.

Блок–схема анализа приведена в Приложении 1.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P = 0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95), $\pm \delta$, %
Глифосат (раундап) от 0,01 до 0,1 вкл.	14	20	8	40
Аминометилфосфоновая кислота от 0,01 до 0,1 вкл.	18	22,5	8	45

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения выполняют методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием после проведения реакции определяемых веществ с 9–флуоренилметилхлороформиатом.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

[1] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2

3.1. Средства измерений

3.1.1. Хроматографическая система, например, Series 200 фирмы «Perkin Elmer» (США) или Agilent 1100 Series фирмы «Agilent Technologies» (США) или любая другая в комплекте:

– Градиентный насос высокого давления на 2 или 4 элюента.

– Флуоресцентный детектор.

– Колонка хроматографическая металлическая с фазой на основе силикагеля с привитыми группами С18 размером 250×4,6 мм, зернением 5 мкм, например, Alltima фирмы «Grace» (США).

– Устройство для автоматического отбора и ввода проб (автосэмплер) позволяющее вводить 10–30 мм^3 пробы.

Допускается использовать хроматограф любой другой марки, позволяющий проводить хроматографический анализ в условиях, приведенных в п. 8.1, с необходимой чувствительностью.

3.1.2. Весы лабораторные высокого класса точности с максимальной нагрузкой 210 г по ГОСТ Р 53228.

3.1.3. Колбы мерные вместимостью 10, 25, 100, 250, 500 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770, класс точности 2.

3.1.4. Микрошприцы вместимостью 0,025, 0,050, 0,10, 0,25 и 1,0 см^3 , например, фирмы «Hamilton».

3.1.5. Пипетки вместимостью 1, 2 и 5 см^3 по ГОСТ 29227.

3.1.6. Стандартный образец глифосата (ГСО) с содержанием основного вещества не менее 98 %.

3.1.7. Аминометилфосфоновая кислота (АМФК) – вещество гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 %, например, фирмы «Dr.Ehrenstorfer» или любой другой.

3.1.8. pH–метр с магнитной мешалкой, например, pH 673М.

3.2. Вспомогательные устройства

3.2.1. Бидистиллятор стеклянный по ТУ 25-11.1592 или установка для получения деионизированной воды 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

3.2.2. Вакуумный дегазатор для дегазирования элюентов.

3.2.3. Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением, например, с программой «Totalchrom» версия 6.3 для сбора информации и обработки хроматограмм.

3.2.4. Принтер любой модели.

3.2.5. Пробирка стеклянная с притертой пробкой вместимостью 5 см^3 по ГОСТ 1770 или по ГОСТ 25336.

3.2.6. Стакан вместимостью 1000 см^3 по ГОСТ 25336.

3.2.7. Термостатируемое отделение для колонки, обеспечивающее температуру 35–40 °С.

3.2.8. Фильтрационная установка, например, фирмы «Millipore».

3.2.9. Флаконы, герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 1,5–2 $см^3$, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.

3.2.10. Форколонка с картриджем размером 15×3,2 мм с сорбентом на основе силикагеля с привитыми группами С18, зернением 7 мкм, например, фирмы «Perkin Elmer».

3.2.11. Холодильник двухкамерный бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2–10) °С и морозильной камеры минус (12–24) °С.

3.2.12. Шкаф сушильный, например, СНОЛ, ТУ 16–681.032.

Допускается использовать средства измерений и вспомогательные устройства с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у выше указанных.

3.3. Материалы и реактивы

3.3.1. Ацетонитрил для градиентной хроматографии, например, фирмы «Merck» или «ACROS».

3.3.2. Бумага индикаторная для определения pH в диапазоне 5 – 10 ед. pH с шагом 0,5 ед. pH.

3.3.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизированная по ГОСТ Р 52501 2 степени чистоты.

3.3.4. Диэтиловый эфир стабилизированный медицинский по ТУ 2600–001–45682126, или х.ч. по ГОСТ 6265.

3.3.5. Калия гидроокись (гидроксид калия), ч.д.а. по ГОСТ 24363.

3.3.6. Калий фосфорнокислый 1–замещенный, х.ч. по ГОСТ 4198.

3.3.7. Кислота щавелевая, х.ч. по ГОСТ 22180.

3.3.8. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат), ч.д.а. по ГОСТ 27086.

3.3.9. Натрий тетраборнокислый 10–водный (тетраборат натрия), х.ч. по ГОСТ 4199.

3.3.10. Фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

3.3.11. 9–флуоренилметилхлороформиат с содержанием основного вещества не менее 97 %, например, фирмы «ACROS».

Допускается использовать реактивы более высокой квалификации, в том числе импортных.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или техника–химика, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника–химика или лаборанта–химика, обученных методике подготовки пробы для хроматографического анализа.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20–28)°С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593 в стеклянные герметично закупоривающиеся флаконы. Флаконы заполняют пробой воды до пробки. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,025 дм^3.

7.2. Отобранную пробу анализируют в течение суток, если такой возможности нет, то пробу хранят в холодильнике при температуре 2–10°С не более 3–х суток. Пробу питьевой воды, содержащую остаточный хлор, консервируют на месте отбора, добавляя тиосульфат натрия из расчета 80–100 мг на 1 дм^3 пробы.

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

– место, время и дата отбора;
– определяемый показатель;
– шифр пробы;
– должность, фамилия отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

Подготовку хроматографической системы и компьютера к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. В качестве элюентов используют элюент А и элюент В, которые представляют собой, соответственно, фосфатный буфер и ацетонитрил.

Для удаления растворенных газов применяют вакуумный дегазатор.

Ввод пробы в колонку осуществляют с помощью автосэмплера.

Хроматографическую систему включают в соответствии с инструкцией по эксплуатации и выводят на режим при следующих условиях.

Параметры работы хроматографической системы

Объем вводимой пробы	20 мм^3
Скорость элюирования	1,0 см^3/мин

Хроматографирование проводится в градиентном режиме по программе, описанной в табл. 2. Температура хроматографирования 40°С.

Т а б л и ц а 2 – Программа работы градиентного насоса

Время, мин	А (фосфатный буфер), %	В (ацетонитрил), %
0	95	5
25	35-25	65–75
27	5	95
34	5	95

Параметры работы флуоресцентного детектора:

Длина волны возбуждения	260 нм
Длина волны излучения	310 нм

8.2. Приготовление градуировочных растворов

Основной градуировочный раствор глифосата с массовой концентрацией 1 мг/см^3 в воде готовят весовым способом. Для этого 10 мг глифосата помещают в мерную колбу вместимостью 10 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Основной градуировочный раствор глифосата хранят не более 1 недели в холодильнике при температуре 2–10 °С в герметично закрытой мерной колбе. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Основной градуировочный раствор АМФК с массовой концентрацией 1 мг/см^3 в воде готовят весовым способом. Для этого 10 мг АМФК помещают в мерную колбу вместимостью 10 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Основной градуировочный раствор АМФК хранят не более 1 недели в холодильнике при температуре 2–10 °С в герметично закрытой мерной колбе. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Промежуточный градуировочный раствор глифосата и АМФК с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 готовят путем разбавления основных растворов. Для этого 0,10 см^3 основного градуировочного раствора глифосата и 0,10 см^3 основного градуировочного раствора АМФК помещают в мерную колбу вместимостью 10 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Промежуточный градуировочный раствор глифосата и АМФК хранят не более 1 недели в холодильнике при температуре 2–10 °С в герметично закрытой мерной колбе. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Градуировку хроматографа проводят по шести градуировочным растворам: C_0, C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5. В качестве C_0 используют холостую пробу, представляющую собой дистиллированную воду (см. п. 3.3.3).

Градуировочные растворы глифосата и АМФК C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 готовят непосредственно перед использованием. Для этого необходимое количество промежуточного градуировочного раствора (см. табл. 3) помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой (см. п. 3.3.3).

Таблица 3 - Приготовление градуировочных растворов глифосата и АМФК в воде

№ р–ра	Массовая концентрация градуировочного раствора, мг/дм^3	Добавляемый объем промежуточного градуировочного раствора глифосата и АМФК, мм^3
C_1	0,010	25
C_2	0,020	50
C_3	0,040	100
C_4	0,060	150
C_5	0,10	250

Примечание: Допускается в качестве градуировочных растворов использовать растворы с другой массовой концентрацией с корректировкой схемы приготовления градуировочных растворов.

8.3. Установление градуировочной характеристики

Компьютер устанавливают в режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Градуировку хроматографа проводят в условиях выполнения измерений. При этом для каждого градуировочного раствора (см. табл. 3) и холостой пробы (в качестве холостой пробы используется дистиллированная вода, см. п. 3.3.3) проводят пробоподготовку (см п. 9.3.). Полученные градуировочные растворы хроматографируют в тот же день, если такой возможности нет, то градуировочные растворы хранят в герметично закрытой посуде в холодильнике при температуре 2–10 °С не более трех суток. Растворы, хранившиеся в холодильнике, перед анализом выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Каждый градуировочный раствор (C_0–C_5), подвергшийся процедуре пробоподготовки, хроматографируют дважды при условиях, указанных в п. 8.1., рассчитывая среднее значение площади пика определяемого соединения (S_i) для каждого из растворов. Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы для каждого соединения строят градуировочный график, описываемый уравнением:

$$S_i = A_i * C_i + b_i$$

где, A_i – относительный градуировочный коэффициент, C_i – массовая концентрация определяемого соединения в градуировочном растворе, b_i – площадь пика определяемого соединения в холостой пробе (C_0).

Установление градуировочных характеристик проводят не реже одного раза в 6 месяцев, при смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования.

Проверку стабильности градуировочных характеристик проводят для каждой серии проб по результатам анализа одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение массовой концентрации отличается от аттестованного значения не более чем на 25 %, а время удерживания глифосата и АМФК в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 0,2 мин.

Глифосат и АМФК идентифицируют по абсолютным временам удерживания.

Пример типичной хроматограммы глифосата и АМФК представлен в Приложении 2.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При измерении массовых концентраций глифосата и АМФК выполняют следующие операции.

9.1. Подготовка реактивов

9.1.1. Приготовление раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией 1,11 моль/дм³. В мерную колбу вместимостью 500 см³, содержащую 300–400 см³ дистиллированной воды, помещают (50,00 ± 0,05) г щавелевой кислоты, перемешивают. Затем доводят объем раствора до 500 см³ дистиллированной водой. Раствор хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре 2–10 °С.

9.1.2. Приготовление раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 3 моль/дм³. В мерную колбу вместимостью 100 см³, содержащую 50–70 см³ дистиллированной воды, помещают (16,80 ± 0,05) г гидроксида калия, перемешивают. Затем доводят объем раствора до 100 см³ дистиллированной водой. Раствор хранят не более 3 месяцев при комнатной температуре.

9.1.3. Приготовление боратного буфера – раствора тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$) с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³. В мерную колбу вместимостью 250 см³, содержащую 100–150 см³ дистиллированной воды, помещают (4,80 ± 0,05) г тетрабората натрия, перемешивают. Затем доводят объем раствора до 250 см³ дистиллированной водой. Раствор хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре 2–10 °С.

9.1.4. Приготовление фосфатного буфера с молярной концентрацией 0,002 моль/дм³ и pH 7,0. В мерную колбу вместимостью 1000 см³, содержащую 200–400 см³ дистиллированной воды, помещают (0,270 ± 0,001) г калия фосфорнокислого 1–замещенного (KH_2PO_4), перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Далее содержимое колбы переливают в стакан (вместимостью 1000 см³), кладут в стакан магнитную мешалку и при перемешивании проводят измерения pH. Добавляя в стакан по каплям гидроксид калия с молярной концентрацией 3 моль/дм³, доводят pH буфера до 7,00 с точностью до 0,02 единицы pH. Раствор хранят не более 1 месяца в холодильнике при температуре 2–10 °С. Перед использованием фосфатный буфер необходимо отфильтровать через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

9.1.5. Приготовление раствора дериватизирующего агента – раствора 9–флуоренилметилхлороформиата в ацетонитриле с массовой концентрацией 1 мг/см³. Основной раствор 9–флуоренилметилхлороформиата в ацетонитриле с массовой концентрацией 1 мг/см³ готовят весовым способом. Для этого (10,0 ± 0,2) мг 9–флуоренилметилхлороформиата помещают в мерную колбу вместимостью 10 см³ и доводят объем раствора до метки ацетонитриилом.

Основной раствор 9–флуоренилметилхлороформиата хранят не более 2 недель в морозильной камере при температуре минус (12–24) °С в герметично закрытой мерной колбе.

9.2. Подготовка аппаратуры

Хроматографическую систему выводят на режим в соответствии с условиями, указанными в п. 8.1. На компьютере в программе управления активизируют метод измерения.

9.3. Подготовка пробы

Отмеряют пипеткой 3,0 $см^3$ пробы воды и помещают в пробирку вместимостью 5 $см^3$. В пробирку добавляют микрошприцем 60 $мм^3$ раствора щавелевой кислоты (п. 9.1.1.) и выдерживают 1 час.

Затем добавляют микрошприцем 40 $мм^3$ раствора гидроксида калия (п. 9.1.2) и контролируют значение pH (по индикаторной бумаге). Если значение pH выходит за пределы диапазона 6–7 ед. pH, то по каплям добавляют раствор щавелевой кислоты или раствор гидроксида калия. После установления необходимого значения pH пробу выдерживают 3 минуты.

Затем пипеткой добавляют 1 $см^3$ боратного буфера (п. 9.1.3) и контролируют значение pH (по индикаторной бумаге). Если значение pH менее 9 ед. pH, то по каплям добавляют боратный буфер. После достижения необходимого значения pH пробу выдерживают 15 минут.

Затем пипеткой добавляют 3 $см^3$ диэтилового эфира (п. 3.3.4), пробирку встряхивают в течение 3 минут и оставляют в покое на 15 минут для разделения слоёв.

После этого пипеткой отбирают 1,5 $см^3$ водной фазы и перемещают в другую пробирку. В эту пробирку микрошприцем добавляют 250 $мм^3$ ацетонитрила, 250 $мм^3$ раствора дериватизирующего агента (п. 9.1.5) и оставляют в покое на 1 час.

Затем в пробирку пипеткой добавляют 2 $см^3$ диэтилового эфира, встряхивают в течение 3 минут и оставляют на час.

После этого из пробирки пипеткой отбирают 0,5–1 $см^3$ водной фазы и помещают в герметично закрывающийся флакон вместимостью 2 $см^3$.

9.4. Проведение измерений

Полученные растворы хроматографируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения анализа полученные растворы хранят в герметично закрытой посуде в холодильнике при температуре 2–10 °С не более трех суток. Растворы, хранившиеся в холодильнике, перед анализом выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Глифосат и АМФК идентифицируют по абсолютным временам удерживания в соответствии с градуировкой (см. п. 8.3). В случае, когда массовая концентрация определяемого вещества в пробе выше, чем максимальная массовая концентрация градуировочного раствора, то исходную пробу следует разбавить дистиллированной водой, подвергнуть процедуре пробоподготовки по п. 9.3 и провести измерение массовой концентрации

разбавленной пробы. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентрации глифосата или АМФК выполняют с помощью управляющей программы компьютера в соответствии с градуировочной характеристикой по формуле:

$$X_i = \frac{(S_i - b_i)}{A_i}, \text{ мг/дм}^3,$$

где:

X_i – содержание определяемого соединения в пробе, мг/дм^3;

S_i – площадь пика определяемого соединения в анализируемом экстракте, мВ*с;

A_i – относительный градуировочный коэффициент, мВ*с*дм^3/мг (см. п. 8.3);

b_i – площадь пика определяемого соединения в холостой пробе, мВ*с.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Результаты измерений представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, P = 0,95$$

где X – результат анализа, мг/дм^3;

Δ – значение показателя точности, $\Delta = \delta * 0,01 * X$, мг/дм^3;

δ - значение показателя точности, % (см. табл. 1).

11.2. Результаты измерений округляют с точностью до:

при концентрации от 0,01 мг/дм^3 до 0,1 мг/дм^3 – 0,001 мг/дм^3;
свыше 0,1 мг/дм^3 до 1 мг/дм^3 – 0,01 мг/дм^3;
свыше 1 мг/дм^3 – 0,1 мг/дм^3.

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 При получении двух результатов измерений (X_1, X_2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6, раздел 5.2.).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200\frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r$$

Значения r приведены в таблице 4.

12.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6, раздел 5.3).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200\frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R$$

Значения R приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений при P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений при P=0,95), R, %
Глифосат (раундап) от 0,01 до 0,1 вкл.	39	56
Аминометилфос–фоновая кислота от 0,01 до 0,1 вкл.	50	63

13.КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

Контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725, часть 6 (образец для контроля, приготовленный с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты и дистиллированной воды).

-Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

- Оперативный контроль процедуры измерения путем оценки погрешности (при необходимости), например, с использованием образцов для контроля (см. п. 13.2).

13.2 Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля.

В качестве образцов для контроля используют водные растворы, приготовленные с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля К

Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле:

$$Кк = |X-C|,$$

X–результат анализа, (мг/дм^3);

C–аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля (мг/дм^3).

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л,$$

где Δл – характеристика погрешности результатов анализа, установленная в лаборатории при реализации методики.

Примечание: *На первом этапе проведения контроля после внедрения методики допускается считать* $\Delta_л = 0{,}84\ \Delta$ *, где* Δ *– приписанная характеристика погрешности методики, которую рассчитывают по формуле:*

$$\Delta = 0{,}01 \times C \times \delta$$

Значения δ *приведены в таблице 1.*

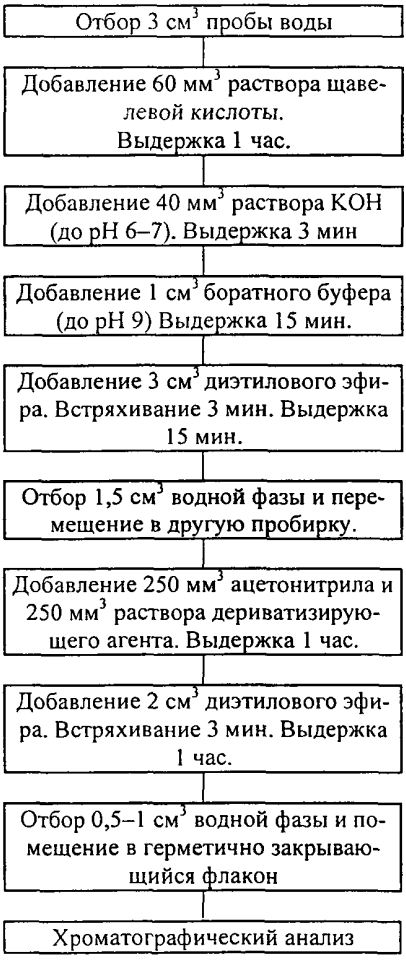
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$Кк \leq К$$

При невыполнении условия контроль повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

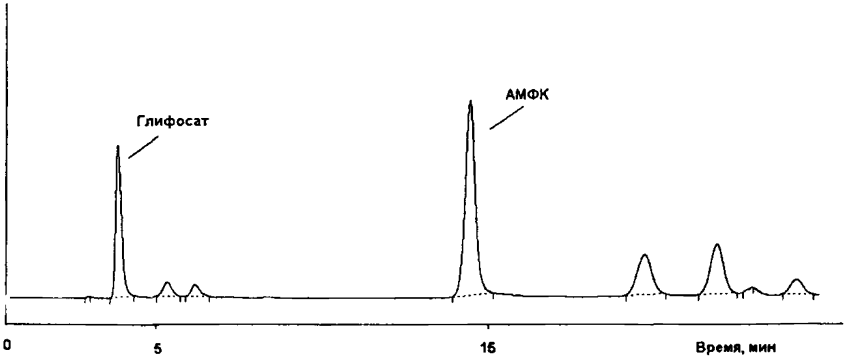
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок–схема выполнения анализа



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Пример типичной хроматограммы продуктов взаимодействия глифосата и АМФК с 9–флуоренилметилхлороформиатом *



* - Массовая концентрация глифосата и АМФК составляла 0,040 мг/дм^3. Раствор приготовлен на деионизированной воде.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 016/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовых концентраций глифосата (раундапа) и его основного метаболита (аминометилфосфоновой кислоты) в питьевых и природных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых и природных вод,

разработанная Аналитическим центром ЗАО «РОСА» 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35

и содержащаяся в ПНД Ф 14.2:4.263-2011 «Методика измерений массовых концентраций глифосата (раундапа) и его основного метаболита (аминометилфосфоновой кислоты) в питьевых и природных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии», 2011 г., на 14 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.**

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 12.10.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 1, стр. 1, тел.: (495) 943-29-44, www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС России 645-6268 608-7617 г. Москва 2005 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 016/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовых концентраций глифосата (раундапа) и его основного метаболита (аминометилфосфоновой кислоты) в питьевых и природных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонениевоспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P = 0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95), $\pm \delta$, %
Глифосат (раундап) от 0,01 до 0,1 вкл.	14	20	8	40
Аминометилфосфоновая кислота от 0,01 до 0,1 вкл.	18	22,5	8	45

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P = 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Глифосат (раундап) от 0,01 до 0,1 вкл.	39	56
Аминометилфосфоновая кислота от 0,01 до 0,1 вкл.	50	63

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.) Т.Н. Попова

[1] Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k = 2

gost.e-ecolog.ru