**Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств фенпропиморфа в воде методом капиллярной газожидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3089—13**

Издание официальное

**Москва • 2013**

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 фенпропиморфа в воде методом капиллярной газожидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3089—13**

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств фенпропиморфа в воде методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1238—7

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, М. В. Ларькина, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 г. № 1).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 29 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

**ББК 51.21**

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

Подписано в печать 16.10.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 200 экз. Заказ 63

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, 2013**
**© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013**

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
29 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств фенпропиморфа в воде методом капиллярной газожидкостной хроматографии

## Методические указания МУК 4.1.3089—13

Свидетельство об аттестации МВИ от 16.01.13 № 01.00282—2008/0150.16.01.13.

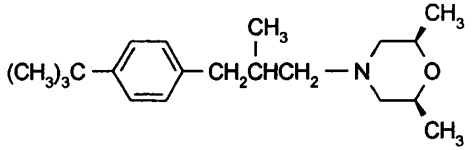
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств фенпропиморфа в воде в диапазоне 0,001—0,01 мг/дм$^3$.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: фенпропиморф.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (±)-*цис*-4-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метилпропил]-2,6-диметилморфолин.

Структурная формула:




Эмпирическая формула: $C_{20}H_{33}NO$.

Молекулярная масса: 303,5.

Химически чистый фенпропиморф представляет собой бесцветное масло без запаха. Температура кипения > 300 °С (101,3 кПа). Давление

паров 3,5 мПа (20 °С). Растворимость в воде 4,3 мг/л (pH 7; 20 °С). Хорошо растворим в большинстве органических растворителях.

*Краткая токсикологическая характеристика*

Острая пероральная токсичность ($LD_{50}$) для крыс (самцы, самки) > 3 000 мг/кг; острая дермальная токсичность ($LD_{50}$) для крыс (самцы, самки) > 4 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность $ЛК_{50}$, 4 ч, крысы > 3 580 мг/м$^3$.

*Область применения*

Фенпропиморф является системным гербицидом профилактического и лечебного действия из группы ингибиторов синтеза эргостерина. Поступает в растения через листья и корни, эффективно подавляет развитие возбудителей мучнистой росы, различных видов ржавчины и ринхоспориоза на зерновых злаках, церкоспороза, мучнистой росы и ржавчины на сахарной свекле, бобах и чесноке.

## 1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентируемых условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерения при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующего диапазона концентраций.

Таблица 1

**Метрологические параметры**

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/дм$^3$ | Показатель точности (граница относительной погрешности), %, $P = 0,95$ | Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$, % | Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$, % | Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), $R$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Вода | от 0,001 до 0,01 вкл. | 40 | 4,0 | 5,6 | 11 | 16 |

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Анализируемый объект | Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Предел обнаружения, мг/дм$^3$ | Диапазон определяемых концентраций, мг/дм$^3$ | Полнота извлечения вещества, % | Стандартное отклонение, % | Доверительный интервал среднего результата, ±, % |
| Вода | 0,001 | 0,001—0,01 | 91,87 | 4,59 | 2,5 |

## 2. Метод измерений

Метод основан на определении фенпропиморфа капиллярной газожидкостной хроматографией (ГЖХ) с термоионным детектором после извлечения вещества из анализируемых образцов дихлорметаном, очистки экстракта на колонке с дезактивированным силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

### *3.1. Средства измерений*

| | |
|---|---|
| Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле $5 \times 10^{-13}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой | |
| Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст. | ТУ 2504-1797—75 |
| Весы аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,001 г | ГОСТ Р 53228—08 |
| Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 200 г, предел допустимой погрешности ± 0,01 г | ГОСТ Р 53228—08 |
| Меры массы | ГОСТ OIML R 111-1—09 |
| Микрошприц вместимостью 10 мм$^3$ | |
| Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С | ТУ 25-2021.003—88 |
| Колбы мерные вместимостью 2-100-2 | ГОСТ 1770—74 |

| | |
|---|---|
| Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0 и 5,0 $см^3$ | ГОСТ 29227—91 (ИСО 835) |
| Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 $см^3$ | ГОСТ 1770—74 |

**Примечание.** Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Фенпропиморф, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,6 % | |
| Азот газообразный (чистота 99,999 %) в баллонах | ТУ 6-21-39—96 |
| Ацетон, осч | ГОСТ 2603—79 |
| Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная) | ГОСТ Р 52501—05 |
| н-Гексан (гексан), хч | ТУ 6-09-06-657—84 |
| Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч | ГОСТ 20490—75 |
| Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный | ГОСТ 4221—76 |
| Метилен хлористый (дихлорметан), ч | ТУ 6-09-3716—74 |
| Натрий углекислый (карбонат натрия), хч | ГОСТ 83—79 |
| Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч | ГОСТ 4166—76 |

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

### *3.3. Вспомогательные устройства, материалы*

| | |
|---|---|
| Аппарат для встряхивания | ТУ 64-1-2851—78 |
| Баня водяная | ТУ 4622603—75 |
| Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц | |
| Бумажные фильтры средней плотности, обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги | ТУ 2642-001-05015242—07 |
| Воронка Бюхнера | ГОСТ 9147—80 |
| Воронка делительная вместимостью 1 000 $см^3$ | ГОСТ 9737—93 |
| Воронки конусные диаметром 40—45 мм | ГОСТ 25336—82 |
| Генератор водорода, обеспечивающий расход водорода не менее 10 $дм^3/ч$ | |
| Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 % | ТУ 25-11-1645—84 |

| | |
|---|---|
| Груша резиновая | ТУ 9398-005-0576-9082—03 |
| Колба Бунзена | ГОСТ 25336—82 |
| Колбы конические (плоскодонные) вместимостью 100, 250—300 $см^3$ | ГОСТ 23932—90 |
| Колбы конические круглодонные на шлифе вместимостью 250 и 150 $см^3$ | ГОСТ 9737—93 |
| Колонка стеклянная для препаративной хроматографии, длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм | |
| Компрессор | |
| Насос водоструйный | ГОСТ 25336—82 |
| Пинцет медицинский нержавеющий | ГОСТ 21241—89 |
| Силикагель для колоночной хроматографии, 0,2—0,5 мм, 40 А | |
| Стаканы химические с носиком вместимостью 150 $см^3$ | ГОСТ 25336—82 |
| Стекловата | |
| Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой | |
| Стеклянные палочки | |
| Ротационный вакуумный испаритель | |
| Установка для перегонки растворителей | |
| Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30 | |
| Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 5 % фенила и 95 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,5 мкм) | |

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

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по

ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе на 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—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, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576—03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

## 5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на газовом хроматографе и подтвердившего соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

## 6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают 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. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, растворов внесения, установление градуировочной характеристики, приготовление смесей растворителей для очистки экстрактов на колонке, подготовка колонки с силикагелем, проверка хроматографического поведения фенпропиморфа на ней.

### *7.1. Очистка ацетона*

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

### *7.2. Приготовление градуировочных растворов*

*7.2.1. Исходный раствор фенпропиморфа для градуировки (концентрация 100 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 0,01 г фенпропиморфа, растворяют в 50—60 см$^3$ ацетона, доводят растворителем до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

*7.2.2. Рабочие растворы № 1—4 фенпропиморфа для градуировки (концентрация 0,25—2,5 мкг/см$^3$).* В 4 мерные колбы вместимостью 100 см$^3$ помещают по 0,25; 0,5; 1,0 и 2,5 см$^3$ исходного раствора фенпропиморфа для градуировки с концентрацией 100 мкг/см$^3$ (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 1—4 с концентрацией фенпропиморфа 0,25; 0,5; 1,0 и 2,5 мкг/см$^3$ соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

Эти растворы фенпропиморфа используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено–найдено».

### *7.3. Установление градуировочной характеристики и условия хроматографирования*

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации фенпропиморфа в растворе (мкг/см$^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм$^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования, представленных ниже. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков мВ · с, на основании которых строят градуировочную зависимость.

*Условия хроматографирования*

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Газовый хроматограф , снабженный термоионным детектором.

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 5 % фенила и 95 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,5 мкм).

Температура: детектора 300 °С;

испарителя 230 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 150 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 220 °С, выдержка 4 мин, нагрев колонки со скоростью 15 градусов в минуту до температуры 270 °С. Время анализа 16 мин.

Газ 1 (азот): скорость 42,979 $см^3$/с, давление 160,0 кПа, поток 1,849 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 2,8.

Скорость потока водорода: 13 $см^3$/мин.

Скорость потока воздуха: 200 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 2 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,5—5 нг.

### *7.4. Приготовление смесей для приготовления градуировочных растворов и очистки экстрактов на колонке*

*7.4.1. Смесь гексан–ацетон (объемное соотношение 95 : 5).* В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 95 $см^3$ гексана и 5 $см^3$ ацетона, перемешивают.

*7.4.3. Смесь гексан–ацетон (объемное соотношение 9 : 1).* В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 90 $см^3$ гексана и 10 $см^3$ ацетона, перемешивают.

### *7.5. Приготовление растворов внесения*

*7.5.1. Исходный раствор фенпропиморфа для внесения (концентрация 100 мкг/$см^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,01 г фенпропиморфа, растворяют в 50—70 $см^3$ ацетона, доводят им до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

*7.5.2. Раствор № 1 фенпропиморфа для внесения (концентрация 5 мкг/$см^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5,0 $см^3$ исходного раствора фенпропиморфа для внесения с концентрацией 100 мкг/$см^3$ (п. 7.5.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

### *7.6. Подготовка колонки с силикагелем*

Для дезактивирования силикагеля его навеску (5 г) помещают в колбу на 50 $см^3$, добавляют 0,5 $см^3$ дистиллированной воды, интенсивно встряхивают несколько раз руками, далее на встряхивателе в течение 20 мин, оставляют на ночь.

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 4 г силикагеля в 20 $см^3$ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента, на который помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают 30 $см^3$ гексана, скорость прохождения растворителя 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

### *7.7. Проверка хроматографического поведения фенпропиморфа на колонке с силикагелем*

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 2,0 $см^3$ раствора № 1 для градуировки с концентрацией 0,25 мкг/$см^3$ (п. 7.2.2), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ гексана, помещая на ультразвуковую баню на 40—60 с, и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают дважды этой же смесью растворителей, порциями по 5 $см^3$, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду. Промывают колонку 30 $см^3$ гексана и 30 $см^3$ смеси гексан–ацетон в объемном соотношении 95 : 5, элюат отбрасывают.

Затем колонку промывают 70 $см^3$ смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду. Фракционно (по 10 $см^3$) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 2 $см^3$ ацетона, анализируют содержание фенпропиморфа по п. 7.3.

Фракции, содержащие фенпропиморф, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюента.

**Примечание**. Проверку хроматографического поведения фенпропиморфа следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

## 8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб» и «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (от 21.08.79 № 2051—79).

Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С. Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр средней плотности.

Отобранные пробы воды хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более суток. Срок хранения отобранных проб, раздельно помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С 30 дней.

## 9. Выполнение определения

### *9.1. Экстракция*

Образец отфильтрованной воды объемом 500 $см^3$ помещают в делительную воронку вместимостью 1 000 $см^3$ и добавляют 80 $см^3$ дихлорметана. Содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение 2—3 мин. После полного разделения слоев нижний органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия в колбу для упаривания вместимостью 250 $см^3$. Водную фракцию возвращают и дважды повторяют экстракцию новыми порциями по 50 $см^3$ дихлорметана.

Объединенный органический экстракт, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С.

Сухой остаток подвергают дополнительной очистке на колонке с силикагелем по п. 9.2.

### *9.2. Очистка экстракта на колонке с силикагелем*

Сухой остаток, полученный по п. 9.1, находящийся в колбе для упаривания, растворяют в 1 $см^3$ гексана, выдерживают на УЗ-бане 60 с и наносят на колонку с деактивированным силикагелем, подготовленную по п. 7.6. Колбу ополаскивают дважды порциями гексана, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду. Промывают пробу 30 $см^3$ смеси гексан–ацетон в объемном соотношении 95 : 5 , элюат отбрасывают.

Фенпропиморф элюируют с колонки 70 $см^3$ смеси гексан–ацетон в объемном соотношении 9 : 1 со скоростью 1—2 капли в секунду, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 150 $см^3$, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетона, помещают в ультразвуковую баню на 40—60 с и анализируют содержание фенпропиморфа методом ГЖХ по п. 7.3.

## 10. Обработка результатов анализа

Содержание фенпропиморфа в пробе ($X$, мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V}{m}, \text{ где}$$

$C$ – концентрация фенпропиморфа, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см$^3$;

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

$m$ – объем (масса) анализируемого образца, см$^3$.

**Примечание**. Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

## 11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

$X_1$, $X_2$ – результаты параллельных определений, мг/дм$^3$;

$r$ – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

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

## 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/дм$^3$ при вероятности $P = 0{,}95$, где

$\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/дм$^3$;

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/дм$^3$:

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

$\delta$ – граница относительной погрешности методики (табл. 1), %.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание фенпропиморфа в пробе воды – менее 0,001 мг/дм*$^3$».*

* – 0,001 мг/дм$^3$ – предел обнаружения фенпропиморфа в пробах воды.

## 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. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов градуировочных растворов, содержание фенпропиморфа в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,25 до 2,5 мкг/см$^3$.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq B \text{, где}$$

$X$ – концентрация фенпропиморфа в пробе при контрольном измерении, мкг/см$^3$;

$C$ – известная концентрация градуировочного раствора фенпропиморфа, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см$^3$;

$B$ – норматив контроля градуировочной характеристики, % ($B$ = 10 % при $P$ = 0,95).

Если величина расхождения ($A$) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов фенпропиморфа, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

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:

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

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/дм$^3$, при этом:

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

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/ дм$^3$:

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

$\delta$ – граница относительной погрешности методики (показатель точности, табл. 1), %.

Контрольный параметр процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/дм$^3$.

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле:

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

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.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предел 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, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/дм$^3$;

$R$ – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном определяемых концентраций, табл. 1), %.

gost.e-ecolog.ru