4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2162—4.1.2176—07

Издание официальное

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О37

О37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 221с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60х88/16 Печ. л. 14

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Определение остаточных количеств 2,4-Д в масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2162-07.....4
2. Определение остаточных количеств галоксифопа-р-метила и галоксифопа-р в воде, галоксифопа-р в почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, корнеплодах сахарной, кормовой и столовой свеклы, семенах и масле льна, рапса, сои, подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2163-07.....17
3. Определение остаточных количеств дифеноконазола в картофеле, моркови и томатах методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2164-07.....42
4. Определение остаточных количеств зета-циперметрина в семенах рапса, масле рапса (горчицы) методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2165-07.....56
5. Определение остаточных количеств ипродиона в огурцах и томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2166-07.....69
6. Определение остаточных количеств каптана и фолпета в воде, почве, каптана в яблоках, фолпета в клубнях картофеля и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2167-07.....83
7. Определение остаточных количеств клопиралида в капусте, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2168-07.....99
8. Определение остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах столовой и кормовой свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2169-07.....113
9. Определение остаточных количеств прометрина в семенах кориандра методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2170-07.....125
10. Определение остаточных количеств римсульфурона в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2171-07.....138
11. Определение остаточных количеств тау-флувалината в зерне и соломе зерновых культур, в ягодах и соке винограда, зеленой массе пастбищных трав, семенах и масле рапса, сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2172-07.....147
12. Определение остаточных количеств тиаметоксама в луке, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2173-07.....163
13. Определение остаточных количеств фамоксадона в плодах томатов, ягодах винограда, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2174-07.....178
14. Определение остаточных количеств цимоксанила в томатах, винограде, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2175-07.....198
15. Измерение концентраций 2,4 D этилгексилового эфира в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2176-07.....212

УТВЕРЖДАЮ
Главный Государственный санитарный врач Российской Федерации, Руководитель Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия населения

Г.Г. Онищенко

«17» февраля 2007 г.

Дата введения: с 1 мая 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Прометрина в семенах кориандра методом газожидкостной хроматографии

Методические указания

МУК 4.1.2170–07

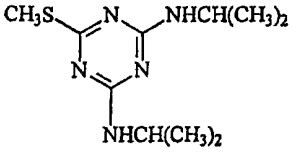
Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в семенах кориандра массовой концентрации Прометрина на в диапазоне 0,05 - 0,5 мг/кг.

Прометрин – действующее вещество препарата Гезагард, СК, (500 г/л), фирма-производитель: Сингента, Швейцария.

Название действующего вещества по ИСО: Прометрин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: N^2,N^4-диизопропил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диамин.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{10}H_{19}N_5S$.

Молекулярная масса: 241,4.

Химически чистый Прометрин представляет собой белое кристаллическое вещество без запаха.

Давление паров 0,165 мПа.

Температура плавления 118-120 °С.

125

Коэффициент распределения н-октанол - вода: K_{ow} log P_{ow} = 3,1. Растворимость в воде составляет 33,0 мг/дм^3 при 25° С и pH 7,0 .

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3 при 20°С): ацетон - 300,0; гексан - 6,3; этанол - 140,0; толуол - 200,0; н-октанол - 110,0.

Прометрин стабилен в водных растворах в нейтральной, слабощелочной и слабокислой среде, быстро гидролизуется сильными кислотами и щелочами.

Период полураспада в почве в полевых условиях от 14 до 158 дней (в среднем 50 дней). Основным путем разложения вещества в почве является микробиологическое деалкилирование и окисление метилтио-группы.

Краткая гигиеническая характеристика:

Прометрин относится к малоопасным веществам по острой оральной ($ЛД_{50}$ /крысы / 5233 мг/кг), дермальной ($ЛД_{50}$ /крысы/ свыше 3100 мг/кг) токсичности и умеренно опасным по ингаляционной ($ЛД_{50}$ /крысы/ более 5170 мг/м^3) токсичности. Может оказывать побочные неблагоприятные токсикологические эффекты.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД - 0,01 мг/кг/сут.

МДУ в зерне кукурузы, гороха, фасоли, чечевицы, семенах и масле подсолнечника и сои, клубнях картофеля, в тмине, кориандре и чесноке - 0,1.

Область применения:

Прометрин – гербицид из группы производных 1,3,5 - триазина системного почвенного действия с длительным защитным эффектом, может проникать через листья растений, передвигаясь по ксилеме. Высокоэффективен против малолетних злаковых и двудольных сорняков в период их прорастания в посевах хлопчатника, зернобобовых, подсолнечника, сои, моркови и других зонтичных. Широко используется для приготовления смесевых промышленных препаратов.

Зарегистрирован под торговой маркой Гезагард СК (500 г/л) в России в качестве гербицида для подавления сорняков в посевах подсолнечника, сои, зернобобовых, лекарственных кормовых бобовых культур, моркови и других зонтичных, чеснока, посадках картофеля с нормой расхода 2 - 5 кг/га, однократная обработка.

1. Метрологическая характеристика метода.

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений, приведенных в Таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1.

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности) ±δ, % P=0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Кориандр, семена	более 0,10 до 0,5	25	3,5	10	12
	от 0,05 до 0,1 вкл.	50	4,8	13	16

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в Таблице 2.

Таблица 2.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата.

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
1	2	3	4	5	6
Семена кориандра	0,05	0,05 – 0,5	82,6	0,95	1,64

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ/

Метод основан на определении Прометрина методом газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора после экстракции веществ органическим растворителем, очистки экстрактов путем перевода соединений в ионизированную форму, последующего перераспределения между двумя несмешивающимися растворителями и дополнительной очистки на колонках с Флоризилом.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается использованием избирательного термоионного детектора и капиллярной колонки с программирование температуры.

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

3.1. Средства измерений

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 34104-80Е

Весы лабораторные технические ВЛТК-500 ГОСТ 7328;

Колбы мерные вместимостью 10, 50, 100 и 1000 $см^3$, ГОСТ 1770-74;

Микрошприц Гамильтон, вместимостью 10 $мм^3$;

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$, ГОСТ 20292-74.

Хроматограф газовый «Кристалл 2000м» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 $см^3$, ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт Прометрина с содержанием 95,0% д.в. (фирма Сингента);

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.

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

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72;

Н-гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78;

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

Кислота хлороводородная, 0,1 н водный раствор.

Кислота хлороводородная, конц., х.ч., ГОСТ 3118-77.

Натрия гидроокись, х.ч., ГОСТ 4328-77.

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

Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60 - 80 меш, фирма «Мерк».

Хлористый метилен, х.ч., ГОСТ 19433-88.

Этилацетат, х.ч., ГОСТ 22300-76.

Эфир диэтиловый (для наркоза, Фармакопея СССР).

Стандартный раствор Прометрина в ацетоне- 1 мг/см^3 (хранить в холодильнике, срок годности 120 суток).

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб АВУ-1, ТУ 64-1-1081-73;

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

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

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

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

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

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

Насос вакуумный диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

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

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Пре-

дельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ.

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К подготовке проб допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$С и относительной влажности не более 80%;

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

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ.

7.1. Подготовка хроматографических колонок для очистки экстракта.

7.1.1. Подготовка хроматографической колонки, заполненной Флоризилом, для очистки проб семян кориандра.

На дно пластиковой хроматографической колонки (высота 10 см, диаметр 1,5 см) помещают пробочку из стекловаты и заполняют колонку Флоризилом на высоту 5 см. На слой Флоризила насыпают слой безводного сернокислого натрия толщиной 1,0 см. За день до очистки экстракта колонку промывают последовательно 15 $см^3$ этилацетата и 10 $см^3$ гексана, смывы отбрасывают. После промывки колонка готова к работе.

7.1.2. Проверка хроматографического поведения Прометрина на колонках с Флоризилом.

При отработке методики или поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Прометрина на колонке. В концентратор помещают 1 $см^3$ стандартного раствора Прометрина в ацетоне с концентрацией 2,5 мкг/$см^3$ и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе. Далее растворяют стандарт в 1 $см^3$ этилацетата, добавляют 4 $см^3$ гексана, перемешивают содержимое концентратора и наносят на колонку. Промывают

колонку 15 $см^3$ гексана, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 20 $см^3$ смеси гексан: этилацетат – 3:2, отбирая последовательно по 5 мл элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С досуха.

Сухой остаток в концентраторах растворяют в 1 $см^3$ ацетона и вводят в хроматограф 1$мм^3$. По результатам обнаружения Прометрина в каждой фракции определяют объем смеси гексан:этилацетат-3:2, необходимый для полного вымывания Прометрина.

7.2. Приготовление рабочих растворов

7.2.1 Приготовление 0,1 н раствора хлороводородной кислоты.

Раствор готовят из химически чистой концентрированной кислоты с плотностью 1,19 путем разведения 8,2 $см^3$ концентрированной кислоты дистиллированной водой в мерной колбе на 1 $дм^3$.

7.2.2 Приготовление 1 н раствора гидроокиси натрия.

Навеску гидроокиси натрия 40 г растворяют в дистиллированной воде в стакане емкостью 500 $см^3$, переливают раствор в мерную колбу емкостью 1 $дм^3$. Стакан ополаскивают 400 $см^3$ дистиллированной воды, воду сливают в ту же колбу. После охлаждения раствора доводят его уровень до метки дистиллированной водой.

7.3. Приготовление стандартных растворов

50 мг Прометрина (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор №1, концентрация 1 мг/$см^3$). Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора №1 ацетоном готовят рабочие растворы Прометрина с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мкг/$см^3$ (для построения калибровочного графика) и с концентрацией 0,25; 0,50; 1,25; 2,5 мкг/$см^3$ (для внесения в образцы), которые могут храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.4. Построение градуировочного графика

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Прометрина в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мкг/$см^3$.

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

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

8. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ.

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», №2051-79 от 21.08.79 г., а также с ГОСТ 10852-86 «Семена масличные. Правила приемки и отбора проб».

Пробы семян кориандра подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в течение 6-ти месяцев в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

9.1. Семена кориандра

9.1.1.. Экстракция Прометрина из анализируемой пробы

Навеску 5 г измельченных семян кориандра помещают в полипропиленовые банки объемом 250 см^3, смачивают 10 см^3 дистиллированной воды и выдерживают 15 мин. После этого в банку приливают 50 см^3 ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. По окончании встряхивания экстракт фильтруют в концентратор емкостью 250 см^3 через стеклянную воронку с бумажным фильтром. Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 30 см^3 ацетонитрила и, встряхивая смесь в течение 30 мин. Экстракты отфильтровывают в тот же концентратор. Содержимое концентратора выпаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка при температуре не выше 40°С.

К водному остатку в концентраторе добавляют 50 см^3 0,1 н раствора хлороводородной кислоты, перемешивают содержимое концентратора и переносят в делительную воронку емкостью 250 см^3. Концентратор обмывают 50 см^3, дистиллированной воды, смыв сливают в делительную воронку.

Приливают в делительную воронку 20 см^3 смеси гексан: эфир–7:1, содержимое воронки встряхивают в течение 1 минуты. После разделения слоев нижний водный слой сливают в стакан емкостью 200 см^3, смесь растворителей отбрасывают. Содержимое стакана возвращают в делительную воронку и еще раз промывают 20 см^3 этой же смеси.

Водную фракцию в стакане подщелачивают 1 н раствором гидроокиси натрия до pH=8 и переносят в делительную воронку.

Далее в делительную воронку добавляют 30 $см^3$ хлористого метилена и встряхивают содержимое воронки в течение 1-2 минут. После расслоения фаз нижний слой хлористого метилена сливают через воронку с безводным сульфатом натрия в концентратор емкостью 250 $см^3$. Повторяют переэкстракцию еще два раза, используя каждый раз по 30 $см^3$ хлористого метилена. Хлористый метилен выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40°С.

9.1.2. Очистка экстракта на колонке с Флоризилом.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 $см^3$ этилацетата, добавляют 4 $см^3$ гексана, тщательно обмывают концентратор и наносят содержимое концентратора на колонку с Флоризилом, подготовленную, как указано в разделе 7.1.1. Промывают колонку 15 $см^3$ гексана, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 5 $см^3$ смеси гексан: этилацетат – 3:2, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 15 $см^3$ той же смеси, собирая элюат в концентратор емкостью 100 $см^3$. Содержимое концентратора выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С досуха.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 2,5 $см^3$ ацетона и вводят в хроматограф 1 $мм^3$.

9.2. Условия хроматографирования.

Хроматограф "Кристалл 2000м" с термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле не выше $5x10^{-13}$ или другой с аналогичными характеристиками.

Капиллярная кварцевая колонка HP-5, длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура термостата колонки программированная: начальная температура - 160° С, выдержка 2 минуты, нагрев колонки по 30° С в минуту до 250° С, выдержка 5 мин.

Продувка детектора и испарителя после анализа азотом – по 65 мл/мин в течение 3 минут. Нагрев колонки до 280° С.

Температура испарителя – 260° С, детектора – 350° С.

Регулятор расхода гелия – РРГ-11; режим – Split less.

Газ 1 – гелий, линейная скорость – 20 см/сек, давление на входе – 27,29 кПа.

Газ 2 – гелий (продувка испарителя), расход – 1,0 $см^3$/мин; сброс 1:50.

Газ 3 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 40 $см^3$/мин.

Расход водорода – 16 $см^3$/мин, воздуха – 200 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания Прометрина - 4 мин 20 сек.- 4 мин 23 сек.

Минимально детектируемое количество Прометрина в анализируемом объеме – 0,1 нг

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

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

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

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.

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

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

где X - содержание Прометрина в пробе, мг/кг;

Sст - площадь пика стандарта, мВ;

Sпр - площадь пика образца, мВ;

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

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

m - масса анализируемого образца, г;

P - содержание Цимоксанила в аналитическом стандарте, %.

11. ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ.

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

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

где X_1, X_2- результаты параллельных определений, мг/кг;

r- значение предела повторяемости (таблица 1), при этом $r = 2.8\,\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения 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;

$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

δ - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

В случае если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание вещества в пробе менее 0,05мг/кг»**

* *- 0.05 мг/кг - предел обнаружения.*

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д = \Delta_л \bar{X} + \Delta_л \bar{X}',$$

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

$\Delta_л = \pm 0{,}84\,\Delta$,

где Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

δ - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = \overline{X'} - \overline{X} - C_д,$$

где $\overline{X'}$, $\overline{X}$, $C_д$ среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

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

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|К_к| \le К, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

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

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

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

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

14. РАЗРАБОТЧИКИ.

Калинин В.А., Калинина Т.С. ФГОУ ВПО Российский Государственный Аграрный Университет - МСХА имени К.А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов».

Адрес: 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1.

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

gost.e-ecolog.ru