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 60x88/16 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 человека

Г.Г. Онищенко

« 12 » февраля 2007 г.
Дата введения: с 1 мая 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ МЕТАМИТРОНА В БОТВЕ И КОРНЕПЛОДАХ СТОЛОВОЙ И КОРМОВОЙ СВЕКЛЫ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

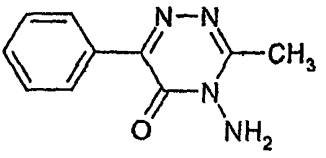
Методические указания
МУК 4.1.2119 –07

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в ботве и корнеплодах столовой и кормовой свеклы массовой концентрации Метамитрона в диапазоне 0,03 - 0,5 мг/кг.

Метамитрон - действующее вещество препарата Голтикс; СП, 700 г/кг, фирма - производитель: Мактешим Аган (Израиль);

Название действующего вещества по ИЮПАК: 4-амино-3-метил-6-фенил-1,2,4-триазин-5-он.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{10}H_{10}N_4O_2$;

молекулярная масса: 202,2;

агрегатное состояние: кристаллическое вещество;

цвет, запах: бесцветный, без запаха;

температура плавления: 166,6 ^{0}C;

летучесть (давление паров): $8,6 \times 10^{-4}$ мПа (при 20°С) и 2×10^{-4} мПа (при 25°С).

растворимость в воде при 20 ^{0}С: 1,7 г/см^3; растворимость в органических растворителях: дихлорметане – 30-50; циклогексане – 10-50; изопропаноле – 5,7; толуоле – 2,8; гексане - <0,1; метаноле – 23; этаноле – 1,1; хлороформе – 29 г/ см^3 при 20°С.

Метамитрон стабилен в кислой среде, быстро гидролизуется сильными щелочами (pH>10); DT_{50} (при 22°С) – 410 дней (pH 4), 740 часов (pH 7), 230 часов (pH 9).

коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25 ^{0}С: Kow logP=0,83.

Очень быстро разлагается в воде водоемов и почве.

Краткая гигиеническая характеристика:

Метамитрон относится к малоопасным веществам по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 2000 и мышей – 1450 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс >4000 мг/кг), но к опасным по ингаляционной токсичности ($ЛС_{50}$ для крыс 330 мг/м^3).

Не раздражает кожу и слизистую оболочку глаз.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД - 0,025 мг/кг/сут.

МДУ в сахарной и столовой свекле – 0,03 мг/кг.

Область применения:

Метамитрон – избирательный системный гербицид, ингибирует фотосинтез. В растения проникает через корни, но может проступать и через листья. Препарат на основе Метамитрона фирмы Мактешим Аган - Голтикс; СП, 700 г/кг - применяется для борьбы с однолетними двудольными сорняками при возделывании сахарной, столовой и кормовой свеклы при нормах расхода 1,5-2 кг/га путем опрыскивания почвы до посева (с заделкой), до всходов или в фазу 1-2-х настоящих листьев культуры.

Рекомендовано совместное использование с другими гербицидами, применяемыми в посевах свеклы, в том числе с метолахлором и фенмедифамом.

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 Таблицах 1 и 1а 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, %
Ботва столовой и кормовой свеклы	0,05 – 0,1	50	5	14	17
	0,25-0,5	25	4	11	13
Корнеплоды столовой и кормовой свеклы	0,03-0,1	50	5	14	17
	0,15-0,3	25	6	17	20

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

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, ±, %
Ботва столовой и кормовой свеклы	0,05	0,05 – 0,5	81,7	4,5	± 1,7
Корнеплоды столовой и кормовой свеклы	0,03	0,03 – 0,3	80,5	4,7	± 1,8

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на извлечении Метамитрона из ботвы и корнеплодов столовой и кормовой свеклы ацетонитрилом, переэкстракции в хлористый метилен, очистке полученного экстракта от мешающих анализу веществ на колонке, заполненной Флоризилом, и окончательным определением Метамитрона методом ГЖХ с использованием термоионного детектора.

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

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

3.1. Средства измерений

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

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 34104-80Е

Весы лабораторные технические ВЛТК-500 ГОСТ 7328;

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

Микрошприцы вместимостью 10 мм^3, Гамильтон;

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

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт Метамитрона с содержанием 99,5% д.в., ГСО 7659-99;

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

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

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79;

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72;

н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78;

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

Метилен хлористый, ч., ГОСТ 19433-88.

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

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77

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

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

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;

Вакуумный ротационный испаритель МР-1М, ТУ 25-11-917-74.

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B 461;

Колбы грушевидные (концентраторы), ГОСТ 10394-74;

Концентраторы грушевидные (конические) 250 $см^3$, ГОСТ 10394-72

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая DB-1701 (14% цианопропилфенилметилсиликона + 86% метилсиликона), длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма J&W Scientific.

Насос водоструйный, ГОСТ 10696-75.

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 «Предельно-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 проведению пробоподготовки 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±5)^{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 колонки, заполненной Флоризилом, для очистки экстрактов ботвы и корнеплодов столовой и кормовой свеклы.

На дно пластиковой хроматографической колонки (высота 15 см, диаметр 1,5 см) помещают пробку 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 20 см^3 ацетона и 10 см^3 гексана, смывы отбрасывают. После промывки колонка готова к работе.

7.2. Проверка хроматографического поведения Метамитрона на колонках с Флоризилом.

При отработке методики или поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Метамитрона на колонке. В концентратор вносят 2 см^3 стандартного раствора Метамитрона с концентрацией 3 мкг/ см^3, добавляют 8 мл гексана, перемешивают содержимое концентратора и наносят на колонку. Промывают колонку 15 см^3 гексана, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 5 см^3 смеси гексан:ацетон – 3:2, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 20 см^3 смеси гексан:ацетон – 2:3, отбирая последовательно по 5 см^3 элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40^{0}С досуха.

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

ПРИМЕЧАНИЕ: Проверку хроматографического поведения Метамитрона следует проводить обязательно при постановке методики и /или получении новой партии Флоризила, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

7.3. Приготовление рабочих растворов

7.3.1. Приготовление 2% раствора хлористого натрия.

20 г хлористого натрия вносят в мерную колбу на 1 $дм^3$, добавляют 600-700 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивают до полного растворения соли и доводят водой до метки.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

50 мг Метамитрона (аналитического стандарта) взвешивают в мерной колбе 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 Метамитрона с концентрацией 0,3; 0,6; 1,5; 3,0 $мкг/см^3$, которые могут храниться в холодильнике не более 30 сут.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Метамитрона в растворе ($мкг/см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,3; 0,6; 1,5; 3,0 $мкг/см^3$.

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.

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 в соответствии с ГОСТ 26766-85, 1722-85 «Свекла столовая свежая. ТУ» и ГОСТ 28736-90 «Корнеплоды кормовые».

Пробы ботвы и корнеплодов столовой и кормовой свеклы хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0-4 ^{0}С в течение суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранятся в морозильной камере при температуре -18^{0}С.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

9.1. Ботва и корнеплоды столовой и кормовой свеклы.

9.1.1. Экстракция гербицида из анализируемой пробы

Навеску измельченной ботвы и корнеплодов столовой и кормовой свеклы массой 20 г помещают в полипропиленовые банки объемом 250 $см^3$, заливают 70 $см^3$ (для ботвы) или 50 $см^3$ (для корнеплодов) ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. Экстракт отфильтровывают через воронку с бумажным фильтром в концентратор емкостью 250 $см^3$. Экстракцию

повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила и встряхивая смесь в течение 15 мин.

Экстракты отфильтровывают и объединяют в концентраторе. Растворитель выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С до водного остатка. **(Выпаривание проводить осторожно, так как возможно вспенивание ацетонитрила).**

Добавляют в концентратор 5 см^3 ацетонитрила, обмывают стенки концентратора, приливают 50 см^3 2% раствора хлористого натрия, перемешивают содержимое, и переносят в делительную воронку емкостью 250 см^3. Приливают в делительную воронку 50 см^3 хлористого метилена и встряхивают воронку в течение 1-2 минут. После разделения слоев нижний слой хлористого метилена сливают в концентратор емкостью 250 см^3 через безводный сульфат натрия. Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см^3 хлористого метилена. Экстракты объединяют в концентраторе и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С досуха.

9.1.2. Очистка экстракта на набивной колонке, заполненной Флоризилом.

Сухой остаток в концентраторе разводят в 2 см^3 ацетона, добавляют 8 см^3 гексана, перемешивают содержимое, обмывая стенки концентратора, и наносят на колонку с Флоризилом. Промывают колонку 15 см^3 гексана, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 5 см^3 смеси гексан:ацетон – 3:2, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 15 см^3 смеси гексан : ацетон – 2:3, собирая элюент в концентратор, и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С досуха.

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетона и вводят в хроматограф 1 мм^3.

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый "Кристалл 2000м" с термоионным детектором на азот (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} г/см^3 и приспособлениями для капиллярной колонки или другой с аналогичными характеристиками.

Капиллярная кварцевая колонка DB-1701 (14% цианопропилфенил – 86% метилсиликон), длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура термостата колонки программированная: начальная температура - 180° С, выдержка - 4 мин; нагрев колонки по 25° С/мин., до 270° С; выдержка 5 мин.

Продувка детектора после анализа азотом - 65 см^3/мин в течение 3 минут с нагревом колонки до 280° С.

Температура испарителя – 280 °С, детектора – 370° С.

Регулятор расхода гелия – РРГ-11; режим – Splitless.

Газ 1 – гелий, линейная скорость – 23 см/сек, давление на входе – 32,84 кПа.

Газ 2 – гелий (продувка испарителя), расход – 1,0 $см^3$/мин; сброс 1:60.

Газ 3 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 45 $см^3$/мин.

Расход водорода – 16 $см^3$/мин, воздуха – 180 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания Метамитрона - 8 мин 49 сек.

Минимально детектируемое количество Метамирона в анализируемом объеме – 0,3 нг

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,3 – 5,0 нг.

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

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Метамитрона 5,0 мкг/ $см^3$ соответственно, разбавляют.

Количественное определение Метамитрона проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов Метамитрона с концентрацией 0,03 – 5,0 мкг/ $см^3$.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

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

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

Sст - площадь пика стандарта, мВ;

Sпр - площадь пика образца, мВ;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

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

m - масса анализируемого образца, г;

P - содержание Метамитрона 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):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)}$$

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

$$\leq r \qquad (1)$$

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;

$\Delta = \delta * X/100$,

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 0,03мг/кг»**

** - 0,03 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:

$$К_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д,$$

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 и концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

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

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.

Российский государственный аграрный университет- МСХА имени К.А. Тимирязева. Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (495) 976-37-68, факс: (495) 976- 43-26.

gost.e-ecolog.ru