Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточного содержания пестицидов в воде, почве и сельскохозяйственных культурах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2913—11; 4.1.2914—11; 4.1.2920—4.1.2922—11; 4.1.2937—11

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21+51.23
О60

О60 **Определение** остаточного содержания пестицидов в воде, почве и сельскохозяйственных культурах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—88 с.

1. Разработаны Всероссийским научно-исследовательским институтом фитопатологии.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 2.06.2011 № 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 12 июля 2011 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

Редактор Н. Е. Акопова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 07.02.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 5,5

Тираж 200 экз. Заказ 5

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 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Методика измерений остаточного содержания флуопирама в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2913—11 4
Методика измерений остаточного содержания дифлюфеникана в воде, почве, зерне и соломе хлебных злаков методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2914—11 18
Методика измерений остаточного содержания флуоксастробина в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2920—11 32
Методика измерений остаточного содержания клотианидина в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2921—11 48
Определение остаточных количеств тефлутрина в луке репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2922—11 61
Методика измерений остаточного содержания тиаклоприда в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2937—11 75

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
12 июля 2011 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств тефлутрина в луке репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2922—11

Введение

Тефлутрин – инсектицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов. Он эффективно подавляет развитие комплекса почвенных вредителей (особенно из отрядов жёсткокрылых, двукрылых и чешуекрылых) таких культур, как кукуруза, сахарная свеклы, яровая пшеница, подсолнечник при норме расхода при почвенном внесении 12—150 г/га, при протравливании семян 20—40 г/100 кг семян.

Проходит регистрационные испытания в Российской Федерации в качестве инсектицида в посадках лука с нормой расхода до 225 г д.в./га и внесением препарата в борозду при посадке лука-севка.

1. Общие положения

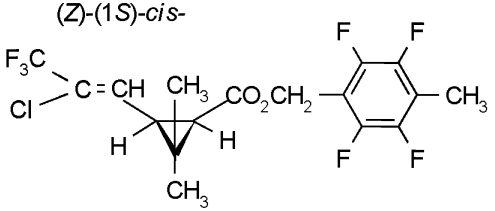
Свидетельство об аттестации методики от 14.04.2011 № 0081.12.04—11.

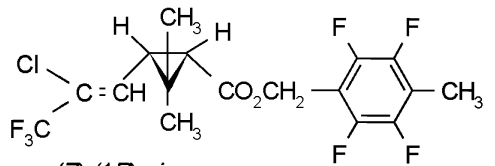
Настоящий документ устанавливает процедуру измерений массовой концентрации тефлутрина в луке репке в диапазоне (0,02—0,20) мг/кг методом капиллярной газожидкостной хроматографии.

Название вещества по ИСО: Тефлутрин.

Название вещества по ИЮПАК: 2,3,5,6-тетрафтор-4-метилбензил(Z)-(1RS,3RS)-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпроп-1-енил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат.

(*Z*)-(1*S*)-*cis*-





(*Z*)-(1*R*)-*cis*-

$C_{17}H_{14}ClF_7O_2$.

Мол. масса: 418,7.

Бесцветное твердое вещество без запаха. Температура плавления: 44,6 °С. Давление паров при 20 °С: 8,4 мПа. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = 6,4.

Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: ацетон, гексан, толуол, дихлорметан, этилацетат – более 500, метанол – 263, вода – 0,00002.

Вещество стабильно при хранении на воздухе и не гидролизуется при pH 5—7 и слабо гидролизуется при pH 9 (9,7 % при 30-дневной экспозиции).

В биологически активных почвах в аэробных условиях DT_{50} тефлутрина составляет 24 дня при 20 °С и 17 дней при 30 °С.

MRL тефлутрина в луке репке, установленный в странах ЕС, составляет 0,05 мг/кг.

2. Метрологические характеристики метода

При соблюдении всех регламентированных условий и проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 1.

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

Таблица 1

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, %	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Лук репка	От 0,02 до 0,10 вкл.	50	2,4	7	10
	Св. 0,10 до 0,2 вкл.	25	1,9	5	7

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего, %
Лук репка	0,02	0,02—0,2	85,1	2,9	± 1,35

3. Метод измерений

Методика основана на экстракции тефлутрина из луковиц водным ацетоном, очистке экстракта, содержащего тефлутрин, от коэкстрактивных компонентов перераспределением их в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонке с силикагелем и концентрирующем патроне Диапак-диол, с последующим измерением содержания инсектицида в очищенном экстракте методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) при программировании температуры с электронозахватным детектором (ЭЗД) и обработкой хроматограмм методом абсолютной калибровки. Идентификация вещества проводится по времени удерживания.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ЭЗД (СКБ «Хроматэк», Россия) (номер Госреестра № 14516-95)

Весы лабораторные аналитические Sartorius 6110 2-го класса точности, погрешность взвешивания 0,0001 г	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные Metler P-160 2-го класса точности, погрешность взвешивания 0,005 г	ГОСТ 24104—2001
Набор гирь	ГОСТ 7328—2001
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-2-2-5; 1-2-2-10	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой П-2-5-0,1; П-2-10-0,2	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 1-25; 1-50; 1-100; 1-500; 1-1000	ГОСТ 1770—74
Шприц МШ-1А	ТУ 64-1-2850

4.2. Реактивы

Тефлутрин (CAS 79538-32-2) с содержанием основного вещества не менее 99,3 %, аналитический стандарт (Сингента, Швейцария)	
Ацетон, квалификации чда	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная или деионизированная	ГОСТ 6709—79
н-Гексан, квалификации хч	ТУ 6-09-3375—78
Калий углекислый, квалификации хч	ГОСТ 4221—76
Калия перманганат, квалификации хч	ГОСТ 20490—75
Кислота серная, квалификации хч	ГОСТ 4204—77
Натрия сульфат безводный, квалификации хч	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, квалификации хч	ГОСТ 4233—77
Эфир диэтиловый, квалификации хч	ТУ 2600-001-45682126—06

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Азот газообразный (баллон), квалификации осч	ГОСТ 9293—74
Ванна ультразвуковая, модель D-50, фирма Branson Instr. Co. (США)	
Гомогенизатор «Omni-mixer» (Sorvall, США) или гомогенизатор МРТУ 42-1505	
Дистиллятор Cyclon III, мод. 4 BD (Fistreem, Великобритания)	
Установка Elgastat B 114 с патроном Elgacan B 114 для получения деионизированной воды (Elga, Великобритания)	
Воронки делительные вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336—82

Воронки химические для фильтрования стеклянные	ГОСТ 8613—75
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 25 и 100 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы плоскодонные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая ZB-1 (типа SE-30), длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,5 мкм, фирма «Phenomenex» (США) или аналогичная	
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 см, внутренним диаметром 8—10 мм	
Патроны концентрирующие Диапак-диол (0,6 г) /ЗАО «БиоХимМак СТ»», Москва/	ТУ 4215-001-05451931—94
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М	ТУ 25-11-917-76
Или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi (Швейцария)	
Силикагель 60 (0,063—0,2 мм) для колоночной хроматографии (Мерк, Германия)	
Стаканы химические вместимостью 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Установка для перегонки растворителей с дефлегматором	ГОСТ 9737—93 (ИСО 641-75)
Фильтры бумажные «красная лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Шприц инъекционный однократного применения вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886-84)

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов материалов с техническими и метрологическими характеристиками, аналогичными приведенным в разделе 4.

5. Требования безопасности

5.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007—76, 12.1.005—88.

5.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ соблюдают требования противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91, и должны быть в наличии средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—90.

5.3. При выполнении измерений с использованием хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5.4. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

7. Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

7.1. Условия приготовления растворов и подготовки проб к анализу

– температура воздуха (20 ± 5) °С;
– атмосферное давление 84—106 кПа;
– относительная влажность воздуха не более 80 %.

7.2. Условия хроматографического анализа

Температура термостата испарителя 200 °С;
Температура термостата детектора 300 °С.
Режим программирования температуры колонки:
– начальная температура 120 °С;
– изотермический режим при 120 °С – 2 мин;
– скорость подъема температуры
в диапазоне от 120 до 190 °С – 10 °С/мин;
– изотермический режим при 190 °С – 8 мин;
– скорость подъема температуры
в диапазоне от 190 до 270 °С – 20 °С/мин;
– изотермический режим при 270 °С – 5 мин.
Расход газов:
– газа-носителя (азот) 2,4 $см^3$/мин;
– поддувочного газа через детектор 25 $см^3$/мин.
Деление потока: 1 : 4.

Объем вводимой пробы: 1 мм^3.
Время удерживания тефлутрина: (12,6 ± 0,2) мин.
Линейный диапазон детектирования: 0,005—0,10 нг.

8. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с силикагелем и концентрирующих патронов Диапак-диол.

8.1. Очистка органических растворителей

8.1.1. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания последней в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом. Срок хранения – 1 неделя.

8.1.2. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 дм^3 ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3). Срок хранения – 1 неделя.

8.1.3. Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 вносят навеску (50 ± 2) г хлорида натрия, приливают 100 см^3 дистиллированной воды, перемешивают в течение 5 мин, полученный раствор фильтруют. Фильтрат является насыщенным раствором хлорида натрия. Срок годности раствора – 1 неделя.

8.2. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки

Капиллярную кварцевую колонку ZB-1 (типа SE-30) устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют при температуре 270 °С и скорости газа-носителя 2 см^3/мин в течение 8—10 часов.

8.3. Подготовка колонки с силикагелем и концентрирующего патрона Диапак-диол для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 8—10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 3 г силикагеля в 15 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и

помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают 20 $см^3$ смеси гексан–диэтиловый эфир (85 : 15, по объему) и 10 $см^3$ гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

Концентрирующий патрон Диапак-диол промывают последовательно с помощью медицинского шприца 10 $см^3$ смеси гексан–ацетон (1 : 1, по объему) и 6 $см^3$ гексана со скоростью 5 $см^3$/мин. Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

8.4. Определение объема элюента, необходимого для полного вымывания тефлутрина из колонки с силикагелем

При отработке методики или поступлении новой партии силикагеля проводят определение объема элюента, необходимого для полного вымывания тефлутрина из колонки с силикагелем.

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,5 $см^3$ градуировочного раствора № 1 тефлутрина с концентрацией 1 мкг/$см^3$ в гексане (п. 8.5.2), отдувают растворитель током азота, остаток растворяют в 3 $см^3$ гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку с силикагелем, подготовленную по п. 8.2. Колонку промывают 30 $см^3$ гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Затем через колонку пропускают 25 $см^3$ смеси гексан–диэтиловый эфир (85 : 15, по объему), отбирая последовательно по 5 $см^3$ элюата. Каждую фракцию упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 25 °С. Сухие остатки растворяют в 1 $см^3$ гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 минуту, и растворы хроматографируют в соответствии с п. 7.2.

По результатам обнаружения тефлутрина в каждой из фракций определяют объем смеси гексан–диэтиловый эфир (85 : 15, по объему), необходимый для полного вымывания тефлутрина из колонки.

8.5. Приготовление градуировочных растворов

8.5.1. Исходный градуировочный раствор тефлутрина с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают (0,010 ± 0,0001) г тефлутрина, растворяют в 40—50 $см^3$ гексана, доводят объем раствора гексаном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят при температуре не выше минус 18 °С в течение 3 месяцев.

8.5.2. Градуировочный раствор тефлутрина с массовой концентрацией 1 мкг/см^3 (раствор № 1)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного градуировочного раствора тефлутрина с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 8.5.1), разбавляют гексаном до метки. Этот раствор используют для приготовления рабочих градуировочных растворов № 2—5.

При оценке полноты извлечения тефлутрина для внесения в образцы используют ацетоновые растворы с концентрацией 1 мкг/см^3.

Градуировочный раствор № 1 и ацетоновый раствор тефлутрина хранят при температуре не выше минус 18 °С в течение месяца.

8.5.3. Градуировочные раствор тефлутрина с массовой концентрацией 0,005—0,050 мкг/см^3 (растворы № 2—5)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 0,5; 1,0; 2,5 и 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1 тефлутрина с концентрацией 1 мкг/см^3 (п. 8.5.2), доводят объем раствора до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают градуировочные растворы № 2—5 с массовой концентрацией тефлутрина 0,005; 0,01; 0,025 и 0,05 мкг/см^3, соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

8.6. Градуировка хроматографа

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации тефлутрина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 градуировочным растворам (п. 8.5.3).

В инжектор хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора (п. 8.5.3) и анализируют при условиях хроматографирования по п. 7.2. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предела повторяемости *r*. По полученным данным строят градуировочную характеристику.

Градуировочный график проверяют перед проведением измерения по анализу одного из градуировочных растворов. Если значение площади отличается более, чем на 11 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

9. Отбор, хранение и подготовка проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.1979 № 2051—79) и правилами, определенными ГОСТ 1723—86 «Лук репчатый свежий, заготовляемый и поставляемый. ТУ» и ГОСТ Р 51783—2001 «Лук репчатый свежий, реализуемый в розничной торговой сети. ТУ».

Образцы луковиц хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более суток; для длительного хранения пробы замораживают и хранят при температуре не выше минус 18 °С. Перед проведением анализа луковицы измельчают.

9.1. Экстракция и очистка

Навеску измельченного растительного материала массой 20 г помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ смеси ацетон–вода (80 : 20, по объему) и гомогенизируют 3 мин при 10 000 об./мин. Гомогенат фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена. Осадок на фильтре промывают 50 $см^3$ смеси ацетон–вода (80 : 20, по объему). Экстракт и промывную жидкость, объединенные в мерном цилиндре, перемешивают, измеряют объем раствора и $^1/_{10}$ его часть (эквивалентную 1 г образца) переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$. В воронку приливают 10 $см^3$ дистиллированной воды и 10 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия и раствор перемешивают. К водному раствору приливают 10 $см^3$ гексана и содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз верхний гексановый слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 10 $см^3$ гексана. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 25 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.1, растворяют в 2 $см^3$ гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку с силикагелем, подготовленную по п. 8.3. Колбу ополаскивают 3 $см^3$ гексана, которые также наносят на колонку. Колонку промывают 25 $см^3$ гексана со скоростью 1—2 капли в секунду,

элюат отбрасывают. Тефлутрин элюируют с колонки 15 см^3 смеси гексан–диэтиловый эфир (85 : 15, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 25 °С. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Диапак-диол

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.2, растворяют в 2 см^3 гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на концентрирующий патрон Диапак-диол, подготовленный по п. 8.3. Колбу обмывают 3 см^3 гексана, которые также наносят на патрон, и собирают элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 25 °С. Сухой остаток экстракта лука растворяют в 4 см^3 гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и анализируют на содержание тефлутрина по п. 10.

10. Выполнение измерений

10.1. В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 очищенного экстракта анализируемой пробы (пп. 9.1—9.3), анализируют при условиях п. 7.2 и регистрируют хроматограмму. Каждый экстракт хроматографируют дважды.

10.2. Для каждого образца лука повторяют операции по пп. 9.1—9.3, 10.1.

11. Обработка результатов измерений

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик» версия 1.20.

Альтернативная обработка результатов

Содержание тефлутрина рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V}{H_0 \cdot m}, \text{ где}$$

X – содержание тефлутрина в пробе, мг/кг;

H_1 – площадь пика образца, мВ · с;

H_o – площадь пика стандарта, мВ · с;

A – концентрация стандартного раствора тефлутрина, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемой части образца, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки на колонке с силикагелем и концентрирующем патроне Диапак-диол и последующего хроматографического определения, г.

12. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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.

13. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(\overline{X} \pm \Delta)$ мг/кг при вероятности $P = 0{,}95$, где

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

В случае если полученный результат измерений ниже нижней границы диапазона измерений, то результат анализа представляют в виде:

содержание вещества в пробе «*менее нижней границы определения*»

«*массовая доля тефлутрина в луке менее 0,02 мг/кг*».

Экстракты, при хроматографировании которых получают аналитический сигнал тефлутрина, превышающий аналитический сигнал, получаемый при хроматографировании градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,05 мкг/см^3, разбавляют и анализируют в соответствии с данной методикой. При расчете содержания тефлутрина учитывают разбавление.

14. 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».

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

14.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля 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/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$\hat{E} = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{О}'} + \Delta^2_{л,\bar{О}}}$$

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.

14.3. 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 предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \cdot |\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le R \text{ , где} \qquad (3)$$

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг;

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

Полнота определения тефлутрина в модельной матрице (n = 5)

Матрица	Внесено тефлутрина, мг/кг	Открыто тефлутрина, %	Доверительный интервал среднего результата, %
Лук репка	0,02	83,2	± 3,0
	0,04	84,4	± 2,8
	0,10	85,8	± 3,1
	0,20	87,0	± 2,4

15. Разработчики

Дубовая Л. В., Макеев А. М. (ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии Россельхозакадемии).

gost.e-ecolog.ru