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

Методика измерений остаточного содержания клотианидина в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2921—11

Введение

Клотианидин – инсектицид нервно-паралитического действия, обладает широким спектром активности против сосущих, грызущих и почвенных насекомых на овощных культурах, фруктовых и цитрусовых деревьях, рисе, кукурузе и рапсе. Вещество обладает системной активностью и может использоваться как в качестве протравителя, так и для обработки почвы и надземных органов растений.

Применяется в России в качестве инсектицида для предпосевного протравливания зерна злаковых культур при норме расхода 375 г д.в./т семян, а также в качестве составного компонента комбинированных протравителей.

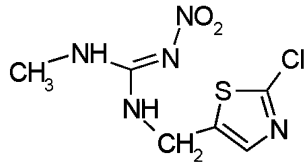
1. Общие положения

Свидетельство о метрологической аттестации от 11.01.2011 № 01.00225/2—11.

Настоящий документ устанавливает процедуру измерений массовой доли клотианидина в зерне в диапазоне 0,02—0,20 мг/кг, в соломе в диапазоне 0,05—0,50 мг/кг методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Название вещества по ИСО: Клотианидин.

Название вещества по ИЮПАК: (E)-1-(2-хлор-1,3-тиазол-5-илметил)-3-метил-2-нитрогуанидин.



$C_6H_8ClN_5O_2S$.

Мол. масса: 249,7.

Бесцветный порошок без запаха. Температура плавления: 176,8 °С. Давление паров при 25 °С: $1,3 \times 10^{-7}$ мПа. Коэффициент распределения в системе н-октанол/вода: K_{OW} log P = 0,7 (при 25 °С). Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: ацетон – 15,2; метанол – 6,26; этилацетат – 2,03; дихлорметан – 1,32; гептан – 0,001; вода – 0,327.

В почве в аэробных условиях клотианидин разрушается очень медленно: DT_{50} = 148—1 155 дней.

2. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Анализируемый объект	Диапазон измерений массовой доли клотианидина (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, % при P = 0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P = 0,95, n = 2	Критическая разность для результатов анализа, полученных в двух лабораториях, $CD_{0,95}$, % ($n_1 = n_2 = 2$)
Зерно	От 0,02 до 0,10 вкл.	50	12	16	33	38
	Св. 0,10 до 0,20 вкл.	39	8	12	22	29
Солома	От 0,05 до 0,10 вкл.	65	14	21	39	51
	Св. 0,10 до 0,5 вкл.	45	9	14	25	35

3. Метод измерений

Метод основан на экстракции клотианидина из зерна и соломы пшеницы водным ацетоном, очистке экстрактов, содержащих клотианидин, от коэкстрактивных компонентов перераспределением их в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонке с флоризилом, с последующим измерением содержания клотианидина в очищенных экстрактах на жидкостном хроматографе с ультрафиолетовым детектированием и обработкой хроматограмм методом абсолютной градуировки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирма «Waters»,США) (номер Госреестра 15311-02)	
Весы 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, 2-1 000-2	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
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой П-2-5-0,1; П-2-10-0,2	ГОСТ 1770—74
Микрошприц МШ-1Ф	ТУ 64-1-2850

4.2. Реактивы

Клотианидин (CAS 210880-92-5) с содержанием основного вещества 99,4 %, аналитический стандарт (Байер, Германия)	
Ацетон, квалификации чда	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, квалификации хч	ТУ 6-09-3534—87

Вода бидистиллированная или деионизированная	ГОСТ 6709—72
н-Гексан, квалификации хч	ТУ 6-09-3375—78
Калий углекислый, квалификации хч	ГОСТ 4221—76
Метилен хлористый (дихлорметан), квалификации хч	ГОСТ 12794—80
Натрий серно-кислый, безводный, квалификации хч	ГОСТ 4166—76
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), квалификации ч	ГОСТ 22300—76

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Ванна ультразвуковая, модель D–50, фирма Branson Instr. Co. (США)	
Дистиллятор Cyclon III, модель 4BD,фирма Fistreem Int.Ltd. (Великобритания)	
Установка Elgastat B 114 с патроном Elgacan C 114 для получения деионизированной воды, фирма Elga Ltd. (Великобритания)	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 100, 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Колба Бунзена вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы плоскодонные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 см и внутренним диаметром 10 мм	
Колонка хроматографическая, стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4,6 мм, Symmetry-C18 (5 мкм), (Waters Corp., США)	
Мельница лабораторная электрическая	ТУ 46-22-236—84
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель B-169 фирмы «Buchi» (Швейцария)	ТУ 25-11-917—76
Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60—100 меш. («Acros Organics», США)	
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
Фильтры мембранные, диаметром 47 мм с размером пор 0,45 мкм, фирма Pall Corp. (США)	

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и 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 2.2.51313—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 колонки: 27 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (с объёмным соотношением компонентов 20 : 80).

Скорость потока элюента: 0,8 $см^3$/мин.

Рабочая длина волны: 270 нм.

Чувствительность: 0,00075 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 5 $мм^3$.

Время удерживания клотианидина: (8,0 ± 0,2) мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 нг.

8. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: приготовление растворов, приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ, подготовка колонки с флоризилом, кондиционирование хроматографической колонки, градуировка хроматографа.

8.1. Приготовление раствора углекислого калия с молярной концентрацией 0,05 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 6,9 г K_2CO_3, приливают 100 $см^3$ деионизированной воды, перемешивают до растворения осадка, доводят объем водой до метки, перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.

8.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 200 $см^3$ ацетонитрила, 800 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

Срок хранения – 1 неделя.

8.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Хроматографическую колонку Symmetry C18 устанавливают в термостат хроматографа и стабилизируют при температуре 27 °С и скорости потока подвижной фазой 0,8 $см^3$/мин не менее часа до установления стабильной базовой линии.

8.4. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 10 мм помещают тампон из стекловаты и затем в неё всыпают 10 г сухого флоризила. Колонку промывают 30 $см^3$ этилацетата со скоростью 1—2 капли в секунду. Дают растворителю стечь до верхнего

края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см, через колонку пропускают 15 $см^3$ этилацетата со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего колонка готова к работе.

8.5. Определение объёма элюента, необходимого для полного вымывания клотианидина из колонки с флоризилом

При отработке методики или поступлении новой партии флоризила проводят определение объёма элюента, необходимого для полного вымывания клотианидина из колонки с флоризилом.

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,1 $см^3$ градуировочного раствора № 1 клотианидина с концентрацией 10 мкг/$см^3$ в ацетонитриле (п. 8.6.2), раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 2 $см^3$ этилацетата, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку с флоризилом, подготовленную по п. 8.4.

Колбу обмывают 3 $см^3$ этилацетата, которые также вносят в колонку. Промывают колонку 50 $см^3$ этилацетата со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Затем через колонку пропускают 50 $см^3$ смеси этилацетат–ацетонитрил (1 : 1, по объему), отбирая последовательно по 5 $см^3$ элюата. Каждую фракцию упаривают, остатки растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, вносят 2 $см^3$ подвижной фазы, подготовленной по п. 8.2, перемешивают и хроматографируют в соответствии с условиями п. 7.2.

По результатам обнаружения клотианидина в каждой из фракций определяют объем смеси этилацетат–ацетонитрил (1 : 1, по объему), необходимый для полного вымывания клотианидина из колонки.

8.6. Приготовление градуировочных растворов

8.6.1. Исходный градуировочный раствор клотианидина с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают (0,010 ± 0,0002) г клотианидина, растворяют в 40—50 $см^3$ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре не выше минус 18 °С. Срок хранения – не более 3 месяцев.

8.6.2. Градуировочный раствор клотианидина с массовой концентрацией 10 мкг/$см^3$ (раствор № 1)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ исходного раствора клотианидина с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$ (п. 8.6.1),

разбавляют ацетонитрилом до метки. Этот раствор используют для приготовления градуировочных растворов № 2—5.

Градуировочный раствор № 1 хранят в морозильной камере при температуре не выше минус 18 °С. Срок хранения – не более 1 месяца.

8.6.3. Градуировочные растворы клотианидина с массовой концентрацией 0,02—0,2 мкг/см^3 (растворы № 2—5)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 0,2; 0,4; 1,0 и 2,0 см^3 градуировочного раствора № 1 клотианидина с массовой концентрацией 10 мкг/см^3, доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 8.2, тщательно перемешивают. Получают растворы с массовой концентрацией клотианидина 0,02; 0,04; 0,1 и 0,2 мкг/см^3 соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

8.7. Градуировка хроматографа

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

В инжектор хроматографа вводят по 5 мм^3 каждого градуировочного раствора (п. 8.6.3) и анализируют при условиях п. 7.2. Осуществляют не менее 3 параллельных определений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предела повторяемости *r*.

По полученным данным строят градуировочную характеристику.

8.8. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировки проводят не реже 1 раза в три месяца, а также при смене реактивов или изменении условий анализа.

Для контроля стабильности используют вновь приготовленные градуировочные растворы с массовой концентрацией исследуемого вещества в начале, середине и в конце диапазона измерений, которые анализируют в точном соответствии с методикой.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого контрольного образца выполняется условие:

$$\frac{\left|S_{изм} - S_{гр}\right|}{S_{гр}} \cdot 100 \le \hat{E}_{гр}, \text{ где} \qquad (1)$$

$S_{изм}$, $S_{гр}$ – значение площади пика клотианидина в образце для контроля, измеренное и найденное по градуировочной характеристике соответственно, усл.ед.;

$K_{гр}$ – норматив контроля, $K_{гр} = 0{,}5 \cdot \delta$, где

$\pm \delta$ – границы относительной погрешности, % (табл. 1).

Если условие стабильности не выполняется только для одного образца, то повторно анализируют этот образец для исключения результата, содержащего грубую ошибку.

Если градуировка нестабильна, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировки прибор градуируют заново.

9. Отбор, подготовка и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051—79) и правилами, определенными ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приёмки и методы отбора проб», Р 50436—92 «Зерновые. Отбор проб зерна», 27262—87 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб».

Пробы зерна и соломы высушивают до стандартной влажности (в соответствии с ГОСТ 10852—86) и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

9.1. Экстракция клотианидина

9.1.1. Зерно. Образец размолотого зерна массой 10 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 100 см^3 смеси ацетон–вода (3 : 1, по объему), перемешивают и колбу помещают на встряхиватель на 40 мин. Суспензию фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена вместимостью 250 см^3. Остаток на фильтре промывают 50 см^3 приведённой выше смеси. Экстракт и промывную жидкость переносят в химический стакан, перемешивают, измеряют объем раствора и $^1/_2$ его часть, эквивалентную 5 г образца, переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.2.

9.1.2. Солома. Образец измельченного растительного материала массой 5 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 100 см^3 смеси ацетон–вода (3 : 1, по объему), перемешивают и колбу помещают на встряхиватель на 40 мин. Суспензию фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена вместимостью 250 см^3. Остаток на фильтре промывают 50 см^3 при-

ведённой выше смеси. Экстракт и промывную жидкость переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Отобранные аликвоты экстрактов растительного материала, полученные по пп. 9.1.1 и 9.1.2 и помещенные в круглодонные колбы, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка объемом 3—5 $см^3$ при температуре не выше 40 °С. К водному остатку приливают 20 $см^3$ деионизованной воды, перемешивают и переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$. В воронку вносят 30 $см^3$ хлористого метилена, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз нижний органический слой собирают в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, а водную фазу экстрагируют еще дважды, используя по 30 $см^3$ хлористого метилена. К объединенной дихлорметановой фракции в делительной воронке приливают 25 $см^3$ водного раствора углекислого калия с молярной концентрацией 0,05 моль/$дм^3$, содержимое интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз нижний органический слой, содержащий клотианидин, фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу и затем упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с флоризилом

Сухой остаток экстрактов зерна и соломы, полученный по п. 9.2, растворяют в 2 $см^3$ этилацетата, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 8.4. Колбу обмывают 3 $см^3$ этилацетата, который также наносят на колонку. Колонку промывают 40 $см^3$ этилацетата со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Клотианидин элюируют из колонки 25 $см^3$смеси этилацетат–ацетонитрил (1 : 1, по объёму) непосредственно в грушевидную колбу. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток экстракта зерна растворяют в 5 $см^3$, а соломы – в 12,5 $см^3$ подвижной фазы для ВЭЖХ (п. 8.2), раствор помещают в ультразвуковую ванну на 1 мин и анализируют на содержание клотианидина по п. 10.

Полнота извлечения клотианидина при проведении всех операций подготовки пробы не менее 82 %.

10. Выполнение измерений

10.1. В инжектор хроматографа вводят 5 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 повторяют операции по пп. 9.1—9.3, 10.1.

11. Обработка результатов измерений

11.1. Для обработки результатов хроматографического анализа используют программное обеспечение «Breeze».

Альтернативная обработка результатов.

По градуировочной характеристике находят значение массовой концентрации клотианидина в экстрактах, C, мкг/см^3. Массовую долю клотианидина X, (мг/кг) в образцах зерна и соломы рассчитывают по формуле (2)

$$X = \frac{\tilde{N} \cdot V_{\text{ýêñòð}}}{m \cdot 0{,}82}, \text{ где} \qquad (2)$$

C – значение массовой концентрации клотианидина в экстрактах, мкг/см^3;

$V_{экстр}$ – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m – масса анализируемой части образца, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки на колонке с флоризилом и последующего хроматографиического определения, г;

0,82 – коэффициент извлечения клотианидина, учитывающий все процедуры подготовки пробы.

11.2. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (3)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r \text{ , где} \qquad (3)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений массовой доли клотианидина, мг/кг;

r – значение предела повторяемости, % (табл. 1).

Если условие (3) не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.3. Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \text{ при } P = 0{,}95, \text{ где}$$

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми по п. 11.2, мг/кг;

$\pm \delta$ – границы относительной погрешности измерений, % (табл. 1).

В случае если полученный результат измерений ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале:

«*массовая доля клотианидина в зерне менее 0,02 мг/кг (более 0,20 мг/кг)*»;

«*массовая доля клотианидина в соломе менее 0,05 мг/кг (более 0,50 мг/кг)*».

Экстракты, при хроматографировании которых получают аналитический сигнал клотианидина, превышающий аналитический сигнал, получаемый при хроматографировании градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,2 мкг/см^3, разбавляют и анализируют в соответствии с данной методикой.

12. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

12.1. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

12.2. Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение.

12.3. Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле (4)

$$\frac{2 \cdot \left| C_{ñð1} - \tilde{N}_{ñð2} \right| \cdot 100}{(\tilde{N}_{ñð1} + \tilde{N}_{ñð2})} \le CD_{0,95}, \text{ где} \qquad (4)$$

$C_{ср1}$, $C_{ср2}$ – средние значения массовой доли, полученные в первой и второй лабораториях, мг/кг;

$CD_{0,95}$ – значение критической разности, % (табл. 1).

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднеарифметическое значение. Если критическая разность превышена, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (5.3.3).

При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (5.3.4).

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 («Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»), используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по п. 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 и показателя правильности по п. 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

14. Разработчики

Разработаны Всероссийским научно-исследовательским институтом фитопатологии (авторы: Микитюк О. Д., Назарова Т. А., Макеев А. М.).

gost.e-ecolog.ru