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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флудиоксонила в яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3064—13

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств флудиоксонила в яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—16 с.

1. Разработаны сотрудниками ГНУ «Всероссийский НИИ фитопатологии» (Т. Н. Талалакина, А. М. Макеев).

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

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 14 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

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

Подписано в печать 17.09.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 200 экз. Заказ 46

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 (495)952-50-89

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

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флудиоксонила в яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3064—13

Свидетельство о метрологической аттестации от 12.11.2012 № 01.00282-2008/0145.12.11.12.

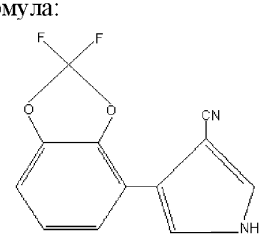
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации флудиоксонила в яблоках в диапазоне 2,5—10,0 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: флудиоксонил.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 4-(2.2-дифтор-1,3-бензодиоксол-4-ил)-пиррол-3-карбонитрил.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{12}H_6F_2N_2O_2$.

Молекулярная масса: 248,2.

Белое кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления: 199,8 °С. Давление паров при 25 °С: $3,9 \times 10^{-4}$ мПа. Коэффициент

распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = 4,12. Растворимость (г/дм^3) при 25 °С: ацетон – 190, этанол – 44, н-октанол – 20, толуол – 2,7, гексан – 0,008, вода – 0,0018.

Вещество стабильно при температуре до 70 °С и не гидролизуется в диапазоне pH от 5 до 9.

В условиях природного освещения флудиоксонил деградирует с периодом полуисчезновения 9—10 дней.

В биологически активных почвах в аэробных условиях флудиоксонил быстро разлагается или переходит в прочносвязанное состояние: DT_{50} = 10—25 дней.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 2 600 мг/м^3. Фунгицид практически нетоксичен для птиц, рыб, пчел, диких животных, червей, дафний и водорослей.

Область применения

Флудиоксонил – контактный фунгицид широкого спектра действия с продолжительной активностью. Высокоэффективен против снежной плесени, твердой головни, гельминтоспориозной и фузариозной корневых гнилей на зерновых злаках, а также ризоктониоза, склеротиниоза, серой гнили и альтернариоза на винограде, косточковых плодовых, овощных и декоративных культурах.

Применяется в России в качестве фунгицида для предпосевного протравливания семян зерновых культур, гороха, подсолнечника и сахарной свеклы, а также для обработки клубней картофеля перед закладкой на хранение с нормой расхода от 5 до 125 г д.в./т.

1. Метрологические характеристики

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

Таблица 1

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, %
Яблоки	От 2,5 до 10,0 мг/кг вкл.	25	2,0	6	8

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

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 результата, %
Яблоки	2,5	2,5—10,0	86,2	2,21	± 1,17

2. Метод измерений

Метод основан на экстракции флудиоксонила из яблок ацетоном, последовательной очистке экстракта от коэкстрактивных компонентов перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями и твердофазной экстракцией, разделении компонентов очищенного экстракта методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с последующим измерением содержания флудиоксонила с использованием ультрафиолетового детектора и обработкой хроматограмм методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны

Весы лабораторные аналитические с пределом взвешивания до 110 г и допустимой погрешностью 0,0001 г — ГОСТ Р 53228—08

Весы лабораторные с пределом взвешивания до 160 г и допустимой погрешностью 0,005 г — ГОСТ Р 53228—08

Колбы мерные вместимостью 2-50-2, 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 для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 мм^3	

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Флудиоксонил, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,8 %	
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистиллированная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Калий углекислый, хч	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый, хч	ГОСТ 450—77
Калия перманганат, хч	ГОСТ 20490—75
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—80
Натрий углекислый, хч	ГОСТ 83—79
Натрия сульфат безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Фосфор (V) оксид (пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аналитическая колонка (150 × 4,6 мм), заполненная сорбентом с привитыми многофункциональными полярными группами С18, зернение 5 мкм	
Ванна ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Гомогенизатор с металлическим стаканом вместимостью не менее 500 см^3 и скоростью вращения ножа не менее 10 000 об./мин	
Воронки делительные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82

Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 25 и 100 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Патроны концентрирующие для твердофазной экстракции, 0,6 г гидрофобного сорбента с привитыми октильными группами (патрон № 1)	ТУ 4215-002-05451931—94
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические вместимостью 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с дефлегматором	ГОСТ 9737—93 (ИСО 641—75)
Фильтры бумажные средней плотности	ТУ 6-09-1678—86
Фильтры мембранные диаметром 47 мм с размером пор 0,45 мкм	
Шприц инъекционный однократного применения вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ Р ИСО 7886-1—09

Примечание. Допускается использование других вспомогательных средств измерений и устройств аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают вышеуказанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

4. Требования безопасности

4.1. 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.

4.2. 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—83.

4.3. При выполнении измерений с использованием хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019—2009 и инструкцией по эксплуатации прибора.

4.4. 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.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускается специалист, прошедший обучение, имеющий опыт работы в лаборато-

рии и владеющий техникой проведения хроматографического анализа, освоивший данную методику и подтвердивший соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

6. Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

6.1. Условия приготовления растворов и подготовки проб к анализу

Температура воздуха: (20 ± 5) °С.
Атмосферное давление: 84—106 кПа.
Относительная влажность воздуха: не более 80 %.

6.2. Условия хроматографического анализа

Температура колонки: (20 ± 5) °С.
Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (60 : 40, по объему).
Скорость потока элюента: 0,8 $см^3$/мин.
Рабочая длина волны: 268 нм.
Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу.
Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.
Время удерживания флудиоксонила: (8,14 ± 0,2) мин.
Линейный диапазон детектирования: (2—20) нг.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ, градуировочных растворов, раствора внесения, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка концентрирующих патронов, проверка хроматографического поведения флудиоксонила на концентрирующем патроне.

7.1. Очистка органических растворителей и приготовление растворов

7.1.1. 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.

7.1.2. 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.

7.1.3. Очистка хлористого метилена

Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %.

Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого растворяют в конической колбе в (100—150) см^3 деионизованной воды. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем раствора до метки деионизованной водой.

Срок хранения раствора – 1 неделя.

Хлористый метилен промывают последовательно раствором натрия углекислого с массовой долей 5 %, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют. Срок хранения – 1 неделя.

7.1.4. Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия

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

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 600 см^3 ацетонитрила, вносят 400 см^3 бидистиллированной воды, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают хроматографическую колонку подвижной фазой для ВЭЖХ, приготовленной по п. 7.2, при скорости подачи растворителя 0,5 см^3/мин не менее 2 ч до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. Исходный градуировочный раствор флудиоксонила с массовой концентрацией 100 мкг/см^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают (0,010 ± 0,0001) г флудиоксонила, растворяют в 30—40 см^3 ацетонитрила, доводят объем раствора ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

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

7.4.2. Градуировочный раствор флудиоксонила с массовой концентрацией 10 мкг/см^3 (раствор № 1).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного градуировочного раствора флудиоксонила с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1), доводят объем раствора до метки ацетонитрилом. Этот рас-

твор используют для приготовления рабочих градуировочных растворов № 2—5.

При оценке полноты извлечения флудиоксонила для внесения в образцы используют ацетонитрильные растворы вещества с концентрациями 10 и 50 мкг/см^3.

Градуировочный раствор № 1 и ацетонитрильные растворы флудиоксонила хранят при температуре не выше минус 18 °С в течение месяца.

7.4.3. Градуировочные растворы флудиоксонила с массовой концентрацией 0,1—0,4 мкг/см^3 (растворы № 2—5).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 см^3 градуировочного раствора № 1 флудиоксонила с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2), доводят объем раствора до метки подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 7.2), тщательно перемешивают, получают градуировочные растворы № 2—5 с массовой концентрацией флудиоксонила 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 мкг/см^3 соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

7.5. Градуировка хроматографа

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ) от концентрации флудиоксонила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 градуировочным растворам (п. 7.4.3).

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора (п. 7.4.3) и анализируют при условиях хроматографирования по п. 6.2. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предел повторяемости *r*. По полученным данным строят градуировочную характеристику.

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерения по анализу одного из градуировочных растворов. Если значение площади отличается более чем на 10 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.6. Подготовка концентрирующего патрона № 1 для очистки экстракта

Концентрирующий патрон № 1 с привитыми октильными группами промывают последовательно с помощью медицинского шприца 3 см^3 ацетонитрила и 5 см^3 смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему) со ско-

ростью 2—3 капли в секунду. Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.7. Определение объема элюента, необходимого для полного вымывания флудиоксонила из концентрирующего патрона

При отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов или растворителей проводят определение объема элюента, необходимого для полного вымывания флудиоксонила из патронов.

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,1 $см^3$ градуировочного раствора № 1 флудиоксонила с концентрацией 10 мкг/$см^3$ (п. 7.4.2), растворитель упаривают досуха при температуре не выше 40 °С, остаток растворяют в 3 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и вносят на концентрирующий патрон, подготовленный по п. 7.6. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 2—3 капли в секунду. Патрон промывают 4 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), элюат отбрасывают. Затем через патрон пропускают 10 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (6 : 4, по объему), отбирая последовательно по 2 $см^3$ элюата. Каждую фракцию упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухие остатки растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы для ВЭЖХ, приготовленной по п. 7.2, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и растворы хроматографируют в соответствии с п. 6.2.

По результатам обнаружения флудиоксонила в каждой из фракций определяют объем смеси ацетонитрил–вода (6 : 4, по объему), необходимый для полного вымывания флудиоксонила из патрона.

8. Отбор 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 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки».

Образцы яблок 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 плоды измельчают.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция флудиоксонила

Навеску измельченного растительного материала массой 25 г помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ ацетона 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 $см^3$ ацетона. Экстракт и промывную жидкость, объединенные в мерном цилиндре, перемешивают. Измеряют объем раствора, переносят $^1/_{25}$ его часть (эквивалентную 1 г образца) в круглодонную колбу вместимостью 25 $см^3$ и упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.1, растворяют в 10 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему) и раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$. Колбу повторно ополаскивают 10 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), которые также переносят в делительную воронку. В воронку дополнительно вносят 10 $см^3$ деионизованной воды и 10 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия и раствор перемешивают. К водному раствору приливают 30 $см^3$ хлористого метилена и содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз нижний дихлорметановый слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в химическую воронку, в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 $см^3$ дихлорметана. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на концентрирующем патроне

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.2, растворяют в 3 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на концентрирующий патрон № 1, подготовленный по п. 7.6. Промывают патрон 4 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), элюат отбрасывают. Флудиоксонил

элюируют с патрона 5 см^3 смеси ацетонитрил–вода (6 : 4, по объему), собирая элюат непосредственно в градуированную пробирку вместимостью 10 см^3. В градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 вносят 1 см^3 полученного элюата, приливают 4 см^3 подвижной фазы для ВЭЖХ, подготовленной по п. 7.2, перемешивают и анализируют на содержание флудиоксонила по п. 10.

10. Выполнение измерений

10.1. В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 очищенного экстракта анализируемой пробы (пп. 9.1—9.3), анализируют при условиях п. 6.2 и регистрируют хроматограмму. Каждый экстракт хроматографируют дважды.

10.2. Для каждого образца яблок 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.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание флудиоксонила (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

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

H_1 – площадь пика флудиоксонила в образце, мВ;

H_0 – площадь пика флудиоксонила в стандартном растворе, мВ;

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

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

m – масса анализируемой части образца, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки на концентрирующем патроне 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:

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

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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

«*содержание вещества в пробе менее 2,5 мг/кг*», где 2,5 мг/кг – предел обнаружения флудиоксонила в анализируемом объекте.

Экстракты, при хроматографировании которых получают аналитический сигнал флудиоксонила, превышающий аналитический сигнал, получаемый при хроматографировании градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,4 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ и анализируют в соответствии с данной методикой.

14. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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:

$$\tilde{N}_a = \mathrm{D}_{\ddot{e},\bar{O}} + \mathrm{D}_{\ddot{e},\delta\ddot{y}}, \text{ где}$$

$\pm D_{л,\delta}$ ($\pm D_{л,\delta у}$) – 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;

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

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

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = \tilde{О}у - \tilde{О} - С_д, \text{ где}$$

$\tilde{О}у$, $\tilde{О}$, $С_д$ – 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 $К$ рассчитывают по формуле

$$\hat{Е} = \sqrt{D^2_{л,\delta у} + D^2_{л,\delta}}$$

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.

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 предел воспроизводимости (R)

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

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), %.

gost.e-ecolog.ru