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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств действующих веществ пестицидов в растительном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2983—4.1.2985—12; 4.1.2987—12; 4.1.2991—12; 4.1.3001—12; 4.1.3003—12; 4.1.3005—12

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств действующих веществ пестицидов в растительном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—140 с.

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2012 № 2).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 19 марта 2012 г.

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Редакторы Н. Е. Акопова, Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 31.10.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 8,75

Тираж 200 экз. Заказ 55

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

Определение остаточных количеств пираклостробина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле сои, подсолнечника и рапса, в плодах томатов и огурцов, томатном соке, корнеплодах моркови, луке-репке, капусте и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2983—12 4

Определение остаточных количеств римсульфурона в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2984—12 36

Определение остаточных количеств ацетамиприда в плодах и соке яблок методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2985—12 47

Определение остаточных количеств тиаклоприда в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2987—12 59

Определение остаточных количеств флудиоксонила в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2991—12 72

Определение остаточных количеств спиротетрамата и его основного метаболита спиротетрамата-енола в цитрусовых культурах (апельсин, мандарин, лимон, лайм, грейпфрут, клементин), плодовых семечковых (яблоня, груша), плодовых косточковых (персик, нектарин, абрикос), овощных культурах (томаты, перец, огурцы), хмеле, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3001—12 86

Определение остаточных количеств фенгексамида в ягодах (клубника, киви), томатах, огурцах, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3003—12 108

Определение остаточных количеств хлорантранилипрола в капусте (кочанная капуста, брокколи, цветная капуста), баклажанах, цитрусовых культурах (апельсины, лимоны, грейпфруты, мандарины и др.), салате, изюме методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3005—12 124

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
19 марта 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств спиротетрамата и его основного метаболита спиротетрамата-енола в цитрусовых культурах (апельсин, мандарин, лимон, лайм, грейпфрут, клементин), плодовых семечковых (яблоня, груша), плодовых косточковых (персик, нектарин, абрикос), овощных культурах (томаты, перец, огурцы), хмеле, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3001—12

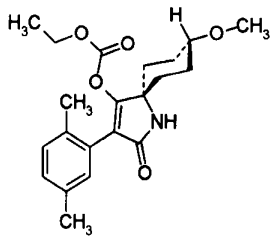
Свидетельство о метрологической аттестации от 16.08.2011 № 0097.12.08.11.

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации спиротетрамата и его основного метаболита спиротетрамата-енола в цитрусовых (апельсин, мандарин, лимон, лайм, грейпфрут, клементин), плодовых семечковых (яблоня, груша), плодовых косточковых (персик, нектарин, абрикос) культурах, томатах, огурцах, винограде, виноградном соке в диапазоне 0,04—0,4 мг/кг, перце в диапазоне 0,08—0,8 мг/кг и хмеле в диапазоне 0,4—4,0 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: спиротетрамат (BYI 08330).

Название действующего вещества по ИЮПАК: cis-3-(2,5-Диметилфенил)-8-метокси-2-оксо-1-азаспиро[4,5]дец-3-ен-4-ил этил карбамат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{21}H_{27}NO_5$.

Молекулярная масса: 373,45.

Бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 142 °С. Давление паров (в Па): $5{,}6 \times 10^{-9}$ (20 °С), $1{,}5 \times 10^{-8}$ (25 °С), $1{,}5 \times 10^{-6}$ (50 °С). Плотность 1,22. Растворимость в органических растворителях при 20 °С (в г/дм^3): ацетон – 100—120; дихлорметан – более 600; этилацетат – 67; этанол – 44; толуол – 60; *н*-октанол – 140; *н*-гексан – 0,055. Растворимость в воде при 20 °С (мг/дм^3): 33,5 (pH 4), 29,9 (pH 29,9), 19,1 (pH 9). Коэффициент распределения *н*-октанол–вода – $\log K_{ow}$ 2,51 (pH 4, 7); 2,50 (pH 9).

Основным продуктом метаболитической деградации спиротетрамата в растениях является спиротетрамат-енол (BYI 08330-enol).

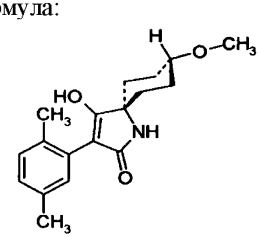
Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс (4 ч) – 4,18 мг/дм^3.

Название действующего вещества по ИСО: спиротетрамат-енол (BYI 08330-enol).

Название действующего вещества по ИЮПАК: cis-3-(2,5-Диметилфенил)-4-гидрокси-8-метокси-1-азаспиро[4,5]дец-3-ен-2-он.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{18}H_{23}NO_3$.

Молекулярная масса: 301,39.

Бесцветное кристаллическое вещество, удовлетворительно растворимое в воде – 2,7 г/дм^3 (pH 7). Коэффициент распределения *н*-октанол-вода – $\log K_{ow}$ = 0,3 (pH 7). Является слабой кислотой: pKa = 5,2.

Область применения

Спиротетрамат – системный инсектицид класса кетоенолов, рекомендуемый для борьбы с широким спектром сосущих насекомых на различных сельскохозяйственных культурах (фрукты, овощи, виноград, хмель и др.).

Гигиенические нормативы: МДУ спиротетрамата (в импортируемой продукции): цитрусовые, плодовые семечковые культуры – 1,0 мг/кг; плодовые косточковые культуры – 3,0 мг/кг; томаты, перец, виноград – 2,0 мг/кг; огурцы – 0,2 мг/кг; хмель – 15,0 мг/кг.

1. Метрологические характеристики

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Определяемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm\delta$, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
1	2	3	4	5	6
Цитрусовые культуры (мякоть)					
Спиротетрамат	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	7,0	20	28
Спиротетрамат-енол	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	5,1	14	20
Цитрусовый сок					
Спиротетрамат	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	5,2	15	21
Спиротетрамат-енол	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	5,6	16	22
Плодовые семечковые культуры					
Спиротетрамат	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	5,4	15	21
Спиротетрамат-енол	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	4,8	13	18

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
Плодовые косточковые культуры					
Спиротетрамат	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	6,8	19	27
Спиротетрамат-енол	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	6,4	18	25
Томаты					
Спиротетрамат	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	5,4	15	21
Спиротетрамат-енол	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	4,4	12	17
Перец					
Спиротетрамат	от 0,08 до 0,8 вкл.	50	6,8	19	27
Спиротетрамат-енол	от 0,08 до 0,8 вкл.	50	5,3	15	21
Огурцы					
Спиротетрамат	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	4,8	13	18
Спиротетрамат-енол	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	4,7	13	18
Виноград					
Спиротетрамат	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	4,7	13	18
Спиротетрамат-енол	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	4,2	12	17
Виноградный сок					
Спиротетрамат	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	6,0	17	24
Спиротетрамат-енол	от 0,04 до 0,4 вкл.	50	4,5	13	18
Хмель					
Спиротетрамат	от 0,4 до 4,0 вкл.	50	6,0	17	24
Спиротетрамат-енол	от 0,4 до 4,0 вкл.	50	6,7	19	27

Полнота извлечения веществ, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений (n = 20) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения веществ, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Определяемое вещество	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	средняя полнота извлечения, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Цитрусовые культуры (мякоть)					
Спиротетрамат	0,04	0,04—0,4	82,27	5,47	2,91
Спиротетрамат-енол	0,04	0,04—0,4	82,36	4,94	2,63
Цитрусовый сок					
Спиротетрамат	0,04	0,04—0,4	87,52	5,40	2,88
Спиротетрамат-енол	0,04	0,04—0,4	82,01	5,11	2,72
Плодовые семечковые культуры					
Спиротетрамат	0,04	0,04—0,4	84,89	4,31	2,30
Спиротетрамат-енол	0,04	0,04—0,4	83,58	3,93	2,09
Плодовые косточковые культуры					
Спиротетрамат	0,04	0,04—0,4	83,96	5,39	2,87
Спиротетрамат-енол	0,04	0,04—0,4	82,01	5,65	3,01
Томаты					
Спиротетрамат	0,04	0,04—0,4	82,00	4,42	2,35
Спиротетрамат-енол	0,04	0,04—0,4	83,72	3,58	1,91
Перец					
Спиротетрамат	0,08	0,08—0,8	83,81	6,02	3,21
Спиротетрамат-енол	0,08	0,08—0,8	80,62	4,38	2,33
Огурцы					
Спиротетрамат	0,04	0,04—0,4	85,23	3,78	2,01
Спиротетрамат-енол	0,04	0,04—0,4	85,92	3,83	2,04
Виноград					
Спиротетрамат	0,04	0,04—0,4	82,31	3,70	1,97
Спиротетрамат-енол	0,04	0,04—0,4	83,04	3,44	1,83
Виноградный сок					
Спиротетрамат	0,04	0,04—0,4	81,86	4,33	2,31
Спиротетрамат-енол	0,04	0,04—0,4	84,60	3,58	1,91
Хмель					
Спиротетрамат	0,4	0,4—4,0	78,98	5,46	2,91
Спиротетрамат-енол	0,4	0,4—4,0	75,15	4,88	2,60

2. Метод измерений

Методика основана на определении веществ с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором. Контроль спиротетрамата в образцах осуществляется по содержанию действующего вещества и его основного метаболита спиротетрамата-енола после экстракции из анализируемых проб смесью ацетонитрил–вода–уксусная кислота, последовательной очистки аликвоты экстракта на концентрирующих патронах типа С18 и Oazis® HLB. Пробы огурцов, цитрусовых культур, винограда, виноградного и цитрусового сока дополнительно очищают на концентрирующих патронах типа Oazis® MAX, перца и хмеля – на концентрирующих патронах типа Oazis® MCX и Oazis® MAX. Процедура определения спиротетрамата в хмеле включает очистку аликвоты экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Waters, США)	Номер в Государственном реестре средств измерений 15311—08
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные вместимостью 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1 000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Спиротетрамат (CAS No. 203313-25-1), аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,2 % (Байер, Германия)	
Спиротетрамат-енол, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,1 % (Байер, Германия)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-06-657—84
Дихлорметан (хлористый метилен), хч	ГОСТ 12794—80
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид кальция), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552—80
Кислота соляная (хлороводородная), хч	ГОСТ 3118—77
Кислота уксусная, ледяная, хч	ГОСТ 61—75
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995—77
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый, хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 4233—77
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

Примечание. Допускается использование реактивов иных производителей с более высокой квалификацией, не требующих выполнения п. 7.1 (очистка растворителей).

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 и ценой деления 0,1 кПа, типа М-98	ТУ 25-11-1316—76

Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 2642-001-05015242—07
Бумага индикаторная универсальная pH 1-10	ТУ 6-09-1181—89
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронка делительная вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки стеклянные конусные типа В-36-80 ХС и В-56-80 ХС	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %, типа ВИТ-2	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ 9398-05-0576-9082—03
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические (плоскодонные) с пришлифованной пробкой вместимостью 100, 250—300 и 400—500 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 25, 50, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Мембранные фильтры микропористые, марки ММК, капроновые, диаметром 50 мм, размер пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—03
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Стаканы химические, вместимостью 100 и 400 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Патроны для твердофазной экстракции Sep-Pak® Vac 35cc (10 g) C18 Cartridges, WAT043345, Lot No 033731005A (Waters, США)	
Патроны для твердофазной экстракции Oazis® HLB 3cc (60 mg) Cartridges, WAT094226, Lot No 077B37297C (Waters, США)	
Патроны для твердофазной экстракции Oazis® MAX 6cc (500 mg) LP Extraction Cartridges, Part No 186000865, Lot No 001236199A (Waters, США)	
Патроны для твердофазной экстракции Oazis® MCX 6cc (500 mg) LP Extraction Cartridges, Part No 186000776, Lot No 0025376232A (Waters, США)	

Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737—93
Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Zorbax SB C8, зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 мм^3	

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений и устройств иных производителей, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

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) °С и относительной влажности не более 80 %;

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, градуировочных растворов, растворов внесения, смеси для экстракции, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочных характеристик, подготовка концентрирующих патронов Sep-Pak® Vac 35cc C18, Oazis® HLB, Oazis® MAX и Oazis® MCX.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.1.2. Этилацетат, дихлорметан

7.1.2.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %. Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в бидистиллированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

7.1.2.2. Очистка растворителя. Растворитель промывают последовательно 5 %-м водным раствором натрия углекислого, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм^3 (1 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3, содержащую 500—600 см^3 деионизованной воды, помещают 83 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят до метки водой, тщательно перемешивают. Хранят при комнатной температуре.

7.3. Приготовление растворов уксусной кислоты

7.3.1. Массовая доля 1 % (1 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$, содержащую 500—600 $см^3$ дистиллированной воды, помещают 10 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3.2. Массовая доля 0,005 % (0,005 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$, содержащую 500—600 $см^3$ дистиллированной воды, помещают 5 $см^3$ 1 %-го раствора уксусной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают. Хранят при комнатной температуре.

7.4. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 250 $см^3$ ацетонитрила, 100 $см^3$ метанола, 650 $см^3$ деионизованной воды, вносят 1 $см^3$ ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.5. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.4) при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.6. Приготовление смеси растворителей для экстракции

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 800 $см^3$ ацетонитрила, 200 $см^3$ деионизованной воды, 5 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, перемешивают.

7.7. Подготовка концентрирующих патронов Sep-Pak® Vac 35cc C18, Oazis® HLB, Oazis® MAX и Oazis® MCX

Патрон устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума.

Концентрирующие патроны промывают с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, со скоростью прохождения растворителя через патрон 2—3 капли в секунду: Sep-Pak® Vac 35cc (10 g) C18 – последовательно ацетонитрилом, водой, смесью для экстракции, приготовленной по п. 7.6, порциями по 40 $см^3$; Oazis® HLB 3cc (60 mg) – 2 $см^3$ метанола, затем 5 $см^3$ деионизованной воды, Oazis® MAX 6cc (500 mg) – 5 $см^3$ метанола, затем 10 $см^3$ деионизованной воды; Oazis® MCX 6cc (500 mg) – 5 $см^3$ метанола, затем 10 $см^3$ 0,005 %-го раствора уксусной кислоты. Патроны готовят непосредственно перед использованием.

7.8. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.8.1. Исходные растворы спиротетрамата и спиротетрамата-енола для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г спиротетрамата или спиротетрамата-енола, добавляют 50—70 см^3 ацетонитрила, перемешивают, доводят ацетонитрилом до метки, вновь перемешивают. Растворы хранятся в холодильнике в течение месяца.

Растворы № 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходных растворов для градуировки.

7.8.2. Растворы № 1 спиротетрамата и спиротетрамата-енола для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора спиротетрамата или спиротетрамата-енола с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.8.1), разбавляют ацетонитрилом до метки, перемешивают. Растворы хранятся в холодильнике в течение 3 недель.

Растворы с концентрацией 10 мкг/см^3 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения веществ методом «внесено–найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.8.3. Рабочие растворы № 2—5 спиротетрамата и спиротетрамата-енола для градуировки (концентрация каждого вещества по 0,1—1,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 градуировочных растворов № 1 с концентрацией спиротетрамата и спиротетрамата-енола 10 мкг/см^3 (п. 7.8.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.4, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией спиротетрамата и спиротетрамата-енола по 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 3 недель.

7.9. Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площади пика (мкВ · с) от концентрации спиротетрамата и спиротетрамата-енола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТ: цитрусовые культуры: 4427—82 «Апельсины. Технические условия», 4428—82 «Мандарины. Технические условия», 4429—82 «Лимоны. Технические условия»; плодовые семечковые культуры: 16270—70 «Яблоки свежие ранних сортов созревания. Технические условия», 21122—75 «Яблоки свежие поздних сортов созревания. Технические условия», 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки»; 21713—76 «Груши свежие ранних сортов созревания. Технические условия», 21714—76 «Груши свежие поздних сортов созревания. Технические условия»; плодовые косточковые культуры: 21832—76 «Абрикосы свежие. Технические условия», 21833—76 «Персики свежие. Технические условия»; овощные культуры: 1725—85 «Томаты свежие. Технические условия», ГОСТ Р 51810—2001 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети. Технические условия», ГОСТ 1726—85 «Огурцы свежие. Технические условия», 13908—68 «Перец сладкий свежий. Технические условия»; хмель: 21946—76 «Хмель-сырец. Технические условия»; виноград: 25896—83 «Виноград свежий столовый. Технические условия», 28472—90 «Виноград свежий ручной уборки для консервирования. Требования при заготовках и поставках»; 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб»; «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (от 21.08.79 № 2051—79).

Отобранные пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике в темноте не более 5 дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Перед анализом образцы плодов семечковых, косточковых культур, мякоти цитрусовых культур, томатов, перца, огурцов, винограда измельчают с помощью гомогенизатора.

9. Выполнение определения

9.1. Плоды косточковых, семечковых культур, томатов, огурцов, перца, мякоть цитрусовых культур, ягоды винограда, цитрусовый и виноградный сок

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных с помощью гомогенизатора плодов косточковых, семечковых культур, томатов, огурцов, перца, мякоти цитрусо-

вых культур, ягод винограда, а также цитрусового или виноградного сока массой 10 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250—300 $см^3$, добавляют 40 $см^3$ смеси для экстракции, приготовленной по п. 7.6, интенсивно встряхивают (или гомогенизируют) в течение 1 мин, затем помещают на аппарат для встряхивания на 30 мин.

Пробам дают отстояться. Далее проводят очистку на концентрирующем патроне Sep-Pak® Vac 35cc C18 по п. 9.1.2.

9.1.2. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Sep-Pak® Vac 35cc C18

Пробу, полученную по п. 9.1.1, фильтруют с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через концентрирующий патрон Sep-Pak® Vac 35cc (10 g) C18, подготовленный по п. 7.7, со скоростью прохождения раствора 3—4 капли в секунду (3 $см^3$/мин), пропуская раствор до верхнего края сорбента. После нанесения пробы, осадок в колбе дополнительно промывают 2 порциями по 25 $см^3$ смеси для экстракции, подготовленной по п. 7.6, которые также фильтруют через патрон. Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в мерный цилиндр с пришлифованной пробкой вместимостью 250 $см^3$, перемешивают, фиксируют точный объем раствора, ½ его часть, эквивалентную 5 г пробы, переносят в колбу для упаривания на 250 $см^3$. Упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха (отсутствие запаха уксусной кислоты). Остаток в колбе растворяют в 5 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (1 : 9, по объему) и очищают на концентрирующем патроне Oazis HLB по п. 9.1.3

9.1.3. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Oazis HLB

Пробу, полученную по пп. 9.1.2, 9.2.3.1 или 9.2.4, вносят с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, на концентрирующий патрон Oazis HLB 3cc (60 mg), подготовленный по п. 7.7, со скоростью пропускания раствора 1—2 капли в секунду. Элюат отбрасывают. После нанесения пробы вещества элюируют с патрона 3 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (2 : 8, по объему), затем 3 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (1 : 1, по объему), пропуская растворитель до нижнего края сорбента, собирая элюат в круглодоннную колбу для упаривания вместимостью 25 или 50 $см^3$. Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С досуха.

При анализе проб плодов косточковых, семечковые культур, томатов остаток растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы, приготовленной по п. 7.4 (помещая на ультразвуковую баню на 20—30 с) и анализируют содержание спиротетрамата и спиротетрамата-енола по п. 9.3.

При анализе проб плодов огурца, мякоти цитрусовых культур, ягод винограда, цитрусового и виноградного сока остаток в колбе растворяют в 5 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (2 : 8, по объему) и очищают на концентрирующем патроне Oazis MAX по п. 9.1.4.

При анализе пробы перца и хмеля остаток в колбе растворяют в 5 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (2 : 8, по объему) и очищают последовательно на концентрирующих патронах Oazis MCX по п. 9.1.5, затем Oazis MAX по пп. 9.1.4, 9.2.3.2 или 9.2.4.1.

9.1.4. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Oazis MAX

Пробу, полученную по п. 9.1.3 или 9.1.5, вносят с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, на концентрирующий патрон Oazis MAX 6cc (500 mg), подготовленный по п. 7.7, со скоростью пропускания раствора 2—3 капли в секунду. Патрон промывают 5 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (2 : 8, по объему), элюат отбрасывают. Вещества элюируют с патрона последовательно 10 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (1 : 1, по объему), затем 10 $см^3$ смеси ацетонитрил–1 %-я уксусная кислота (1 : 1, по объему), собирая элюат в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 100 $см^3$. Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С досуха.

При анализе проб плодов огурцов, мякоти цитрусовых культур, ягод винограда, цитрусового и виноградного сока остаток растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы, перца – 4 $см^3$ подвижной фазы, приготовленной по п. 7.4 (помещая на ультразвуковую баню на 20—30 с), и анализируют содержание спиротетрамата и спиротетрамата-енола по п. 9.3.

9.1.5. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Oazis MCX

Пробу перца или хмеля, полученную по п. 9.1.3, вносят с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, на концентрирующий патрон Oazis MCX 6cc (500 mg), подготовленный по п. 7.7, со скоростью пропускания раствора 2—3 капли в секунду. Патрон промывают 5 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (2 : 8, по объему), элюат отбрасывают. Вещества элюируют с патрона 10 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (1 : 1, по объему), собирая элюат в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 50 $см^3$. Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С досуха.

Остаток в колбе растворяют в 5 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (2 : 8, по объему) и дополнительно очищают на концентрирующем патроне Oazis MAX по пп. 9.1.4, 9.2.3.2 или 9.2.4.1.

9.2. Хмель (шишки хмеля сухие)

9.2.1. Экстракция

Образец измельченных шишек хмеля массой 5 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250—300 см^3, добавляют 80 см^3 смеси для экстракции, приготовленной по п. 7.6, интенсивно встряхивают (или гомогенизируют) в течение 1 мин, затем помещают на аппарат для встряхивания на 30 мин.

Пробам дают отстояться, затем надосадочную жидкость фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через двойной фильтр «красная лента». Растительный остаток на фильтре промывают 100 см^3 смеси для экстракции (дважды по 50 см^3), раствор также фильтруют на воронке Бюхнера. Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в мерный цилиндр с пришлифованной пробкой вместимостью 250 см^3, колбу Бунзена обмывают 20 см^3 смеси для экстракции, которые также переносят в мерный цилиндр, перемешивают, фиксируют объем раствора, $^1/_5$ его часть, эквивалентную 1 г пробы, переносят в мерный цилиндр на 100 см^3 с пришлифованной пробкой, доводят объем раствора до 100 см^3 смесью для экстракции, приготовленной по п. 7.6. Далее проводят очистку на концентрирующем патроне Sep-Pak® Vac 35cc C18 по п. 9.2.2.

9.2.2. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Sep-Pak® Vac 35cc C18

Пробу, полученную по п. 9.2.1, фильтруют с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом через концентрирующий патрон Sep-Pak® Vac 35cc (10 g) C18, подготовленный по п. 7.7, со скоростью прохождения раствора 3—4 капли в секунду (3 см^3/мин), пропуская раствор до верхнего края сорбента. После нанесения пробы через патрон дополнительно фильтруют 20 см^3 смеси для экстракции, подготовленной по п. 7.6. Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в мерный цилиндр с пришлифованной пробкой вместимостью 250 см^3, перемешивают, фиксируют точный объем раствора, делят его на две равные части (эквивалентные 0,5 г пробы), одна из которых используется для определения спиротетрамата по п. 9.2.3., вторая – спиротетрамата-енола по п. 9.2.4.

9.2.3. Определение спиротетрамата

9.2.3.1. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей. Половину экстракта хмеля, полученного по п. 9.2.2, находящегося в цилиндре, (эквивалентную 0,5 г пробы) пе-

реносят в колбу для упаривания на 250 см^3. Упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С до водного остатка, переносят его в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 100 см^3 деионизованной воды, предварительно обмыв ее колбу, в которой находилась проба, 25 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, перемешивают. Контролируют pH раствора по индикаторной бумаге, при необходимости доводят pH до 4 с помощью 1 М раствора соляной кислоты. В делительную воронку вносят 40 см^3 дихлорметана, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия толщиной 1,5 см, помещенного на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 250 см^3. Процедуру экстракции водной фазы дихлорметаном повторяют еще дважды порциями растворителя по 30 см^3. Объединенный дихлорметановый экстракт, пропущенный через безводный сульфат натрия, упаривают при температура 35 °С на ротацитонном вакуумном растворителе досуха. Остаток в колбе растворяют в 5 см^3 смеси ацетонитрил–вода (1 : 9, по объему) подвергают последовательной очистке на концентрирующих патронах Oazis HLB по п. 9.1.3, Oazis MCX по п. 9.1.5, затем Oazis MAX по п. 9.2.3.2.

9.2.3.2. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Oazis MAX. Пробу хмеля, полученную по п. 9.1.5, вносят с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, на концентрирующий патрон Oazis MAX 6cc (500 mg), подготовленный по п. 7.7, со скоростью пропускания раствора 2—3 капли в секунду. Патрон промывают 5 см^3 смеси ацетонитрил–вода (2 : 8, по объему), элюат отбрасывают. Спиротетрамат элюируют с патрона 10 см^3 смеси ацетонитрил–вода (1 : 1, по объему), собирая элюат в круглодоннную колбу для упаривания вместимостью 50 см^3. Растворитель в колбе упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С досуха.

Остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы, приготовленной по п. 7.4 (помещая на ультразвуковую баню на 20—30 с) и анализируют содержание спиротетрамата по п. 9.3.

9.2.4. Определение спиротетрамата-енола

Половину экстракта хмеля (эквивалентную 0,5 г пробы), полученного по п. 9.2.2, находящегося в цилиндре, переносят в колбу для упаривания на 250 см^3. Упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Остаток в колбе растворяют в 5 см^3 смеси ацетонитрил–вода (1 : 9, по объему) подвергают после-

довательной очистке на концентрирующих патронах Oazis HLB по п. 9.1.3, Oazis MCX по п. 9.1.5, затем Oazis MAX по п. 9.2.4.1.

9.2.4.1. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Oazis MAX. Пробу хмеля, полученную по п. 9.1.5, вносят с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, на концентрирующий патрон Oazis MAX 6cc (500 mg), подготовленный по п. 7.7, со скоростью пропускания раствора 2—3 капли в секунду. Патрон промывают 5 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (2 : 8, по объему), затем 10 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (1 : 1, по объему), элюат отбрасывают. Спиротетрамат-енол элюируют с патрона 10 $см^3$ смеси ацетонитрил–1 %-я уксусная кислота (1 : 1, по объему), собирая элюат в круглодонннную колбу для упаривания вместимостью 50 $см^3$. Растворитель в колбе упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С досуха.

Остаток растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы, приготовленной по п. 7.4 (помещая на ультразвуковую баню на 20—30 с) и анализируют содержание спиротетрамата-енола по п. 9.3.

9.3. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф «Breeze» с ультрафиолетовым детектором (фирма Waters, США).

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Zorbax SB C8, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин.

Рабочие длины волн: 220 и 230 нм.

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

Подвижная фаза: ацетонитрил–метанол–вода–ортофосфорная кислота (25 : 10 : 65 : 0,1, по объему).

Ориентировочное время выхода: спиротетрамат-енол: 7,95—8,185 мин;
спиротетрамат: 29,958—31,210 мин.

Для достоверности идентификации спиротетрамата и спиротетрамата-енола их детектирование возможно при длине волны 230 нм, поскольку в данной области интенсивность поглощения веществ ~ в 2 раза ниже, чем при 220 нм. Соблюдение соотношения площадей пиков при этих волнах подтверждает наличие остаточных количеств действующего вещества и его метаболита в пробе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочные растворы с концентрацией 1,0 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой, приготовленной по п. 7.4 (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Содержание спиротетрамата в пробах плодов косточковых, семечковые культур, томатов, огурцов, перца, мякоти цитрусовых культур, ягод винограда, цитрусового и виноградного сока, хмеля с учетом его основного метаболита спиротетрамата-енола в эквиваленте действующего вещества (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{(\grave{A} + \acute{A}\,\text{ЧК})\,V\,\text{ЧÑ}}{m}, \text{ где}$$

A, $Б$ – концентрации спиротетрамата и спиротетрамата-енола, соответственно, найденные по градуировочным графикам в соответствии с величинами площадей хроматографических пиков, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемого образца, г;

C – коэффициент, учитывающий объем экстракта, взятого для анализа, $C = 2$ – плоды косточковых, семечковых культур, томатов, огурцов, перца, мякоть цитрусовых культур, ягоды винограда, цитрусовый и виноградный соки, $C = 20$ – хмель;

K – коэффициент пересчета содержания метаболита спиротетрамата-енола на эквивалент спиротетрамата по соотношению молекулярных масс (равен 1,24).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предел повторяемости:

$$\frac{2\,\text{Ч}|\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2|\,\text{Ч}100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \text{ J } r, \text{ где} \qquad (1)$$

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.

12. 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), %.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание спиротетрамата и спиротетрамата-енола в пробах плодов косточковых, семечковых культур, томатов, огурцов, мякоти цитрусовых культур, ягод винограда, цитрусового и виноградного сока – менее 0,04 мг/кг, перца – менее 0,08 мг/кг; хмеля – менее 0,4 мг/кг*»*.

** – 0,04; 0,08 и 0,4 мг/кг – пределы обнаружения в пробах плодов косточковых, семечковых культур, томатов, огурцов, мякоти цитрусовых культур, ягод винограда, цитрусового и виноградного сока; перца и хмеля соответственно.*

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. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание спиротетрамата и спиротетрамата-енола в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(\tilde{O} - \tilde{N}) \cdot 100}{\tilde{N}} \leq 2{,}26, \text{ где}$$

X – концентрация спиротетрамата и спиротетрамата-енола в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора спиротетрамата и спиротетрамата-енола, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

2,26 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,26 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов спиротетрамата и спиротетрамата-енола, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.9.

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:

$$\tilde{N}_д \text{ i } D_{ë,\tilde{O}} + D_{ë,\tilde{O}\check{y}}, \text{ где}$$

$\pm D_{ë,\tilde{O}}$ ($\pm D_{ë,\tilde{O}\check{y}}$) – 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:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \tilde{O}\check{y} - \tilde{O} - C_д, \text{ где}$$

$\tilde{O}\check{y}$, $\tilde{O}$, $C_д$ – 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:

$$\hat{E} = \sqrt{D^2_{\tilde{e},\tilde{O}\tilde{y}} + D^2_{\tilde{e},\tilde{O}}}$$

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.

13.3. 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):

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

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), %.

14. Разработчики

Ракитский В. Н., Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волкова В. Н. (ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора).

gost.e-ecolog.ru