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 флудиоксонила в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2991—12

Свидетельство о метрологической аттестации от 16.08.2011 № 01.0095.02.08.11.

Введение

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./га.

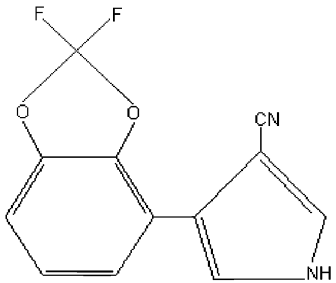
1. Общие положения

Настоящий документ устанавливает процедуру измерений массовой концентрации флудиоксонила в томатах в диапазоне 0,5—5,0 мг/кг методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

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.

MRL тефлутрина в томатах, установленный в странах ЕС, составляет 1,0 мг/кг.

2. Метрологические характеристики метода

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.

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

Таблица 1

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности) ±δ, %	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Томаты	от 0,5 до 5,0 мг/кг вкл.	25	2,1	6	8

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, ±, %
Томаты	0,5	0,5—5,0	86,0	2,3	1,1

3. Метод измерений

Методика основана на экстракции флудиоксонила из томатов ацетоном, очистке экстракта, содержащего флудиоксонил, от коэкстрактивных компонентов перераспределением их в системе несмешивающихся растворителей, а также на концентрирующем патроне Диапак С8, с последующим измерением содержания фунгицида в очищенном экстракте на жидкостном хроматографе с ультрафиолетовым детектированием и обработкой хроматограмм методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается подбором колонки и состава подвижной фазы.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,01 единиц абсорбции на шкалу (фирма Knauer, Германия)	Номер Госреестра № 16848—03
Весы лабораторные аналитические Sartorius 6110 2-го класса точности (ГОСТ 24104—2001), погрешность взвешивания 0,0001 г	

Весы лабораторные Metler P-160 2-го класса точности (ГОСТ 24104-2001), погрешность взвешивания 0,005 г	
Набор гирь	ГОСТ 7328—01
Колбы мерные вместимостью 2-50-2, 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
Цилиндры мерные 1-25; 1-50; 1-100; 1-500; 1-1 000	ГОСТ 1770—74
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 100 мм^3, модель Microliter # 1710 («Hamilton», США)	

4.2. Реактивы

Флудиоксонил (CAS 131341-86-1) с содержанием основного вещества не менее 99,8 %, аналитический стандарт (Сингента, Швейцария)	
Ацетон, квалификации чда	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, квалификации хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода бидистиллированная или деионизованная	ГОСТ 6709—72
н-Гексан, квалификации хч	ТУ 6-09-3375—78
Калий углекислый, квалификации хч	ГОСТ 4221—76
Калия перманганат, квалификации хч	ГОСТ 20490—75
Кислота серная, квалификации хч	ГОСТ 4204—77
Натрия сульфат безводный, квалификации хч	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, квалификации хч	ГОСТ 4233—77
Эфир диэтиловый, квалификации хч	ТУ 2600-001-45682126—06

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Ванна ультразвуковая, модель D-50, фирма Branson Instr. Co. (США)
Гомогенизатор «Omni-mixer» (Sorvall, США) или гомогенизатор МРТУ 42-1505
Дистиллятор Cyclon III, мод. 4 BD (Fistreem, Великобритания)

Установка Elgastat B 114 с патроном Elgacan B 114 для получения деионизованной воды (Elga, Великобритания)	
Воронки делительные вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки химические для фильтрования 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
Колонка хроматографическая стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Kromasil 100-C18, зернение 5 мкм (Швеция)	
Патроны концентрирующие Диапак С8 (0,6 г) /ЗАО «БиоХимМак СТ»», Москва/	ТУ 4215-002-05451931—94
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель B-169 фирмы Buchi (Швейцария)	ТУ 25-11-917—76
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 «красная лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Фильтры мембранные, диаметром 47 мм с размером пор 0,45 мкм («Pall Corp.», США)	
Шприц инъекционный однократного применения вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886—84)

Примечание. Допускается применение средств измерений, вспомогательных устройств, материалов, реактивов иных производителей с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками, приведенными 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, ГОСТ 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—83.

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

5.4. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 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: комнатная.
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: (7,02 ± 0,2) мин.
Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

8. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка концентрирующих патронов Диапак С8.

8.1. Очистка органических растворителей

8.1.1. Очистка н-гексана

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

8.1.2. Очистка ацетона

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

8.1.3. Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия

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

8.2. 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.

8.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают хроматографическую колонку Kromasil 100-C18 подвижной фазой для ВЭЖХ, приготовленной по п. 8.2, при скорости подачи растворителя 0,5 $см^3$/мин не менее 2 ч до установления стабильной базовой линии.

8.4. Подготовка концентрирующего патрона Диапак С8 для очистки экстракта

Концентрирующий патрон Диапак С8 промывают последовательно с помощью медицинского шприца 7 $см^3$ ацетонитрила и 7 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему) со скоростью 5 $см^3$/мин. Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

8.5. Определение объема элюента, необходимого для полного вымывания флудиоксонила из концентрирующего патрона Диапак С8

При отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов Диапак С8 проводят определение объема элюента, необходимого для полного вымывания флудиоксонила из патронов.

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,28 $см^3$ градуировочного раствора № 1 флудиоксонила с концентрацией 10 $мкг/см^3$ (п. 8.6.2), 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. 8.4. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 2—3 капель 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. 8.2, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и растворы хроматографируют в соответствии с п. 7.2.

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

8.6. Приготовление градуировочных растворов

8.6.1. Исходный градуировочный раствор флудиоксонила с массовой концентрацией 200 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ 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 –18 °С в течение 3 мес.

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

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ исходного градуировочного раствора флудиоксонила с концентрацией 200 $мкг/см^3$ (п. 8.6.1), доводят объем до метки подвижной фазой для ВЭЖХ, приготовленной по п. 8.2. Этот раствор 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 –18 °С в течение месяца.

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

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 1, 2, 5 и 10 см^3 градуировочного раствора № 1 флудиоксонила с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 8.6.2), доводят объем раствора до метки подвижной фазой для ВЭЖХ, тщательно перемешивают, получают градуировочные растворы № 2—5 с массовой концентрацией флудиоксонила 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

8.7. 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. 8.6.3).

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора (п. 8.6.3) и анализируют при условиях хроматографирования по п. 7.2. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предела повторяемости *r*. По полученным данным строят градуировочную характеристику.

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.

9. Отбор, хранение и подготовка проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051—79) и правилами, определенными ГОСТ 1725—85 «Томаты свежие. Требования при заготовках и поставках».

Образцы томатов 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 –18 °С. Перед проведением анализа плоды измельчают.

9.1. Экстракция и очистка

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 и $^1/_{25}$ его часть (эквивалентную 1 г образца) переносят в круглодонную колбу и упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 20 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему) и раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$. В воронку вносят 10 $см^3$ деионизованной воды и 10 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия и раствор перемешивают. К водному раствору приливают 30 $см^3$ смеси гексан–диэтиловый эфир (4 : 1, по объему) и содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз верхний гексановый слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 $см^3$ смеси гексан–диэтиловый эфир (4 : 1, по объему). Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Диапак С8

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.1, растворяют в 3 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на концентрирующий патрон Диапак С8, подготовленный по п. 8.4. Промывают патрон 4 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), элюат отбрасывают. Флудиоксонил элюируют с патрона 4 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (6 : 4, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток экстракта томатов растворяют в 5 $см^3$ подвижной фазы для ВЭЖХ, подготовленной по п. 8.2, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, 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—9.2), анализируют при условиях

п. 7.2 и регистрируют хроматограмму. Каждый экстракт хроматографируют дважды.

10.2. Для каждого образца томатов повторяют операции по пп. 9.1—9.2, 10.1.

11. Обработка результатов измерений

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «МультиХром для Window», версия 1.5х.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание флудиоксонила рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

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

X – содержание флудиоксонила в пробе, мг/кг;

H_1 – площадь пика образца, мВ;

H_o – площадь пика стандарта, 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 Диапак С8 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:

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

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

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

13. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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 0,5 мг/кг*»*.

** – 0,5 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 1,0 мкг/см^3, разбавляют 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—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_d = D_{\ell,\bar{O}} + D_{\ell,\bar{O}\ddot{y}}, \text{ где}$$

$\pm D_{\ell,\bar{O}}$ ($\pm D_{\ell,\bar{O}\ddot{y}}$) – 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:

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

$\bar{O}\check{y}$, $\bar{O}$, $C_д$ – 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

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

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.

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)

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

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), %.

15. Разработчики

Талалакина Т. Н., Макеев А. М. (ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии» Россельхозакадемии).

Приложение

Полнота определения флудиоксонила в модельной матрице (*n* = 5)

Матрица	Внесено флудиоксонила, мг/кг	Открыто флудиоксонила, %	Стандартное отклонение, S,%	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Томаты	0,5	84,9	1,99	2,48
	1,0	86,7	2,34	2,91
	2,5	85,5	2,07	2,58
	5,0	87,0	2,09	2,60

gost.e-ecolog.ru