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 тиаклоприда в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

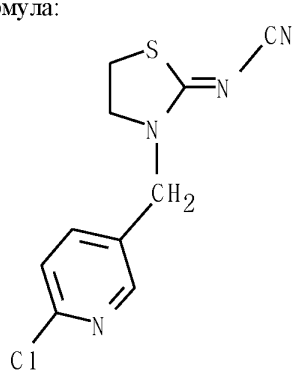
Методические указания МУК 4.1.2987—12

Свидетельство о метрологической аттестации от 11.10.2011 № 01.5.04.034/01.00043/2011.

Настоящий документ устанавливает методику определения остаточных количеств тиаклоприда в ягодах и соке винограда, зеленой массе, семенах и масле рапса в диапазоне концентраций 0,01—0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: тиаклоприд.

Структурная формула:



Название действующего вещества по ИЮПАК: (Z)-3-(6-хлор-3-пиридилметил)-1,3-тиазолидин-2-илиденцианамид.

Молекулярная масса: 252,7.

Эмпирическая формула: $C_{10}H_9ClN_4S$.

Химически чистое вещество представляет собой желтоватый кристаллический порошок.

Температура плавления: > 270 °С разлагается.

Давление пара: 3×10^{-7} мРа (20 °С).

Растворимость в воде (мг/дм^3, 20 °С): 185.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая оральная токсичность (крысы) LD_{50} 836 и 444 мг/кг для особей мужского и женского пола соответственно. Острая дермальная токсичность (крысы) LD_{50} более 2 000 мг/кг. Не оказывает раздражающего действия на глаза и кожу (кролики). Ингаляционная токсичность (крысы) более 2 535 и 1 223 мг/м^3 соответственно для особей мужского и женского пола. Период наблюдения 4 ч. Не обладает канцерогенным, генотоксичным и мутагенным действием.

Область применения

Инсектицид, используется для обработки листьев яблонь, косточковых фруктовых деревьев, ягод, хлопка, овощей, сахарной свеклы, картофеля, риса и декоративных растений против сосущих и кусающих насекомых, включая смородинную тлю, белокрылку и жужелицу.

В России для тиаклоприда установлены следующие г*игиенические нормативы*:

ДСД – 0,005 мг/кг массы человека;

ОДК в почве – 0,07 мг/кг;

ПДК в воде водоемов – 0,004 мг/дм^3;

МДУ – в винограде – 0,02 мг/кг, в плодовых семечковых, семенах и масле рапса – 0,3 мг/кг (данные нормативы вступают в силу после внесения изменений в единые санитарно-гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому контролю в рамках соглашения Таможенного союза по санитарным мерам).

1. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг ($мг/дм^3$)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, %
Ягоды винограда	0,01—0,10	7	9	12	25
Сок винограда	0,01—0,10	6	7	9	18
Зеленая масса рапса	0,01—0,10	7	9	11	22
Семена рапса	0,01—0,10	7	9	12	25
Масло рапса	0,01—0,10	7	9	12	25

Таблица 2

Полнота извлечения тиаклоприда, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для $n = 20$, $P = 0,95$

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Ягоды винограда	0,01	0,01—0,1	79,6	6,7	5,6
Сок винограда	0,01	0,01—0,1	86,2	4,6	3,8
Зеленая масса рапса	0,01	0,01—0,1	82,6	7,8	5,9
Семена рапса	0,01	0,01—0,1	80,4	6,6	5,5
Масло рапса	0,01	0,01—0,1	78,6	6,7	5,6

2. Метод измерения

Методика основана на определении тиаклоприда методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора после его экстракции смесью ацетона и воды и очисткой проб перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на концентрирующем патроне, заполненном силикагелем.

Идентификация тиаклоприда проводится по времени удерживания, количественное определение – методом абсолютной калибровки.

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф «Alliance» фирмы «Waters» с УФ-детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Весы технические ВЛКТ-500	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные на 10, 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микродозаторы Ленпипет переменного объема от 200 до 1 000 $мм^3$ и от 1 до 5 $см^3$	ТУ 9452-002-33189998—02
Пипетки градуированные	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные на 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90

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

3.2. Реактивы

Тиаклоприд с содержанием основного вещества 99,7 % (Cheminova A/S)	
Ацетонитрил для ВЭЖХ, «В-230НМ» или хч	ТУ 6-09-3534—87
Ацетон, ОП-2 ОСЧ 9-5	ТУ 2633-039-4449317
Вода бидистиллированная, деионизированная	ГОСТ 6709—79
Гексан, хч	ТУ 2631-003-05807999—98
Метилен хлористый, хч	ТУ 2631-019-44493179—98 с изм. 1, 2, 3
Натрий гидроокись, хч	ГОСТ 4238—77
Сульфат натрия безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Хлорид натрия, чда	ГОСТ 4233—77
Этилацетат, хч, ОКП 26 3471 5023 09	ГОСТ 22300—76

Примечание. Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанной.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка SunFire C18 (250 × 4,6) мм, 5 мкм (Waters)	
Баня ультразвуковая «Серьга»	ТУ 3.836.008
Бидистиллятор	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147
Воронки делительные ВД-3-250 и 500	ГОСТ 8613—75
Воронки лабораторные В-75-110	ГОСТ 25336—82
Колба Бунзена	ГОСТ 5614—75
Ротационный вакуумный испаритель фирмы BŰCHI, мод. R 205	
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6.091678—86
Патроны, заполненные силикагелем 60 (Merck) 0,5 г	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Шприц медицинский с разъемом Льюера	ГОСТ 22090

Примечание. Допускается использование вспомогательного оборудования иных производителей с аналогичными техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать требования техники безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007). Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют 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 определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа колонку (SunFire C18) кондиционируют в потоке подвижной фазы (1 $см^3$/мин) до стабилизации нулевой линии.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. Приготовление 0,005 %-го раствора ортофосфорной кислоты: в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают (0,5 ± 0,01) г 98 %-й ортофосфорной кислоты, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки. Перемешивают.

7.2.2. Приготовление 2 М раствора хлорида натрия: в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 117 г хлорида натрия. Растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки. Перемешивают.

7.2.3. Приготовление 0,01 М раствора гидроксида натрия: в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 0,4 г гидроксида натрия. Растворяют в 0,5 $дм^3$ бидистиллированной воды и доводят объем до метки. Перемешивают.

7.2.4. Для приготовления подвижной фазы: смешивают ацетонитрил и 0,005 М раствор ортофосфорной кислоты в соотношении 30 : 70 по объему, используя мерные цилиндры.

7.2.5. Приготовление элюентов для твердофазной экстракции.

Элюент 1. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 25 $см^3$ гексана и доводят объем до метки этилацетатом. Перемешивают. Элюент хранят в вытяжном шкафу и используют свежеприготовленным.

Элюент 2. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 гексана и доводят объем до метки этилацетатом. Перемешивают. Элюент хранят в вытяжном шкафу и используют свежеприготовленным.

7.3. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.3.1. Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/см^3: точную навеску тиаклоприда (50 ± 0,5) мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки тем же растворителем.

Градуировочные растворы тиаклоприда с концентрациями 0,1; 0,2; 0,5; 0,75 и 1,0 мкг/см^3 готовят методом последовательного разбавления по объему основного раствора подвижной фазы.

7.3.2. Раствор № 1 с концентрацией тиаклоприда 1,0 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,2 см^3 основного раствора и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.3. Раствор № 2 с концентрацией тиаклоприда 0,75 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 вносят 7,5 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.4. Раствор № 3 с концентрацией тиаклоприда 0,5 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 вносят 5,0 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.5. Раствор № 4 с концентрацией тиаклоприда 0,2 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 вносят 2,0 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.6. Раствор № 5 с концентрацией тиаклоприда 0,1 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 вносят 1,0 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение месяца, градуировочные растворы – в течение недели.

При изучении полноты определения тиаклоприда в ягодах и соке винограда, зеленой массе, семенах и масле рапса используют ацетонитрильные растворы тиаклоприда. Растворы с концентрациями 1,0 и 10,0 мкг/см^3 готовят из основного раствора с концентрацией 0,5 мг/см^3 методом последовательного разбавления по объему ацетонитрилом.

7.4. Построение градуировочного графика

Для установления градуировочной характеристики (площадь пика – концентрация тиаклоприда в растворе) в хроматограф вводят по 20 мм^3 градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых кон-

центраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации тиаклоприда в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) в уравнении линейной регрессии:

$$C = K\,S, \text{ где}$$

S – площадь пика градуировочного раствора.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{\text{êîíòð.}}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации тиаклоприда в градуировочном растворе;

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации тиаклоприда в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.}$ = 10 % при P = 0,95).

7.5. Подготовка концентрирующих патронов Силикагель 60

Непосредственно перед употреблением через патрон пропускают 2 см^3 элюата 1.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.1979 № 2051—79), а также в соответствии с ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приёмки и методы отбора проб».

Отбор проб винограда производят в соответствии с ГОСТ 25896—83 «Виноград свежий столовый. Технические условия». Пробы ягод винограда хранят до анализа в морозильной камере при температуре не

выше –18 °С в течение 6 месяцев. Пробы виноградного сока хранят в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение недели.

Для исследовательских целей допускается получение в лаборатории масла из проб измельчённых семян рапса методом экстракции органическим растворителем при температуре не выше 40 °С. Пробы масла хранят в холодильнике при 4 °С в закрытой стеклянной таре не более 30 суток.

9. Проведение определения

9.1. Определение тиаклоприда в соке винограда

На воронке Бюхнера фильтруют 20 $см^3$ сока и доводят объем фильтрата до 100 $см^3$ водой. Полученный раствор помещают в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$ и промывают двумя порциями гексана по 25 $см^3$. Органический слой отделяют и отбрасывают. К водному остатку прибавляют 50 $см^3$ 2 М раствора хлорида натрия и экстрагируют тиаклоприд 25 $см^3$ хлористого метилена, встряхивая воронку в течение 2 мин. Отделяют нижний органический слой и дважды повторяют экстракцию. Объединенный экстракт промывают 20 $см^3$ 0,01 М раствора гидроксида натрия, водный слой отделяют и отбрасывают, а органический пропускают через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1,5 $см^3$ этилацетата, прибавляют 0,5 $см^3$ гексана и количественно переносят пробу в подготовленный концентрирующий патрон Силикагель 60. Промывают 8 $см^3$ элюента 1. Промывку отбрасывают. Тиаклоприд элюируют 10 $см^3$ элюента 2. Элюат упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ подвижной фазы и 20 $мм^3$ полученного раствора вводят в хроматограф.

9.2. Определение тиаклоприда в ягодах винограда

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 20 г измельченных ягод, прибавляют 10 $см^3$ воды, 40 $см^3$ ацетона и экстрагируют в течение 10 мин в ультразвуковой бане. Суспензию фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют. Объединенный экстракт упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С до полного удаления ацетона. Объем водного остатка доводят водой до 100 $см^3$ и далее обрабатывают пробу по п. 9.1.

9.3. Определение тиаклоприда в масле рапса

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 20 г масла и прибавляют 80 см^3 гексана. Раствор перемешивают и переносят в делительную воронку. Тиаклоприд экстрагируют тремя порциями по 25 см^3 смеси ацетонитрил–вода в объемном соотношении 4 : 1. Экстракты (нижний слой) объединяют и промывают в делительной воронке двумя порциями по 25 см^3 гексана. Промывку отбрасывают. Водноацетонитрильный раствор упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани 40 °С до полного удаления ацетонитрила. Объем водного остатка доводят водой до 100 см^3 и далее пробу обрабатывают по п. 9.1.

9.4. Определение тиаклоприда в зеленой массе и семенах рапса

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 20 г измельченной зеленой массы или семян рапса, прибавляют 10 см^3 воды и 40 см^3 ацетона и экстрагируют в течение 15 мин при температуре 30 °С. Суспензию фильтруют и повторяют экстракцию. Объединенный экстракт упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С до полного удаления ацетона. Объем водного остатка доводят водой до 100 см^3 и далее обрабатывают пробу по п. 9.1.

9.5. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф «Alliance» фирмы Waters с УФ-детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка SunFire C18 (4,6 × 250) мм, 5 мкм (Waters).

Температура колонки: (30 ± 1) °С.

Подвижная фаза: смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 30 : 70.

Скорость потока элюента: 1 см^3/мин.

Рабочая длина волны УФ-детектора: 245 нм.

Объем вводимой пробы: 20 мм^3.

Время удерживания тиаклоприда: (11,0 ± 0,2) мин.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в интервале концентраций 0,2—2,0 мкг/см^3.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание тиаклоприда в ягодах и соке винограда, зеленой массе, семенах и масле рапса (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{S_x \text{Ч} K \text{Ч} V \text{Ч} 100}{P \text{Ч} f}, \text{ где}$$

S_x – площадь пика тиаклоприда на хроматограмме испытуемого образца, мм^2 (AU);

K – градуировочный коэффициент, найденный на стадии построения соответствующей градуировочной зависимости;

V – объём пробы, подготовленной для хроматографического анализа, см^3;

P – навеска анализируемого образца, г;

f – полнота извлечения тиаклоприда, приведенная в табл. 2, %.

Содержание остаточных количеств тиаклоприда в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор тиаклоприда с концентрацией 1,0 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

X – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

В случае, если содержание определяемого компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание тиаклоприда в пробах ягод и сока винограда, зеленой массе, семенах и масле рапса менее 0,01 мг/кг*»*.

* – *0,01 мг/кг – предел обнаружения тиаклоприда в пробах ягод и сока винограда, зеленой массе, семенах и масле рапса.*

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

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_d = D_{ë,õ} + D_{ë,õy}, \text{ где}$$

$\pm D_{ë,õ}$ ($\pm D_{ë,õy}$) – 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), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X' - X - C_д, \text{ где}$$

X', X, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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 к их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, 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 и X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;

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

14. Разработчики

Долженко В. И., Цибульская И. А., Журкович И. К., Луговкина Н. В., Ковров Н. Г. (ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений Россельхозакадемии», Санкт-Петербург).

gost.e-ecolog.ru