Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в семенах и масле рапса и подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3204—14

Издание официальное

Москва • 2015

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в семенах и масле рапса и подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3204—14

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в семенах и масле рапса и подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—28 с.

ISBN 978—5—7508—1406—0

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (В. А. Калинин, Е. В. Довгилевич, А. В. Довгилевич, Е. Н. Тестова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 26 июня 2014 г. № 1).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 30 июля 2014 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина
Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова
Подписано в печать 17.07.15

Формат 60x84/16 Усл. печ. л. 1,63
Тираж 150 экз. Заказ 51

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение издательского обеспечения, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2015
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
30 июля 2014 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в семенах и масле рапса и подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

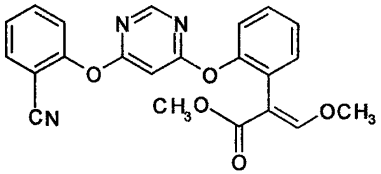
Методические указания МУК 4.1.3204—14

Свидетельство о метрологической аттестации от 27.05.2013 № 01.00282-2008/0166.27.05.13.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в семенах и масле рапса и подсолнечника в диапазоне 0,25—2,5 мг/кг. Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества ICIA 5504 по ИЮПАК: метил(*E*)-2-{2-[6-(2-цианофенокси)пиримидин-4-илокси]фенил}-3-метоксиакрилат.

Структурная формула ICIA 5504:



Молекулярная масса: 403,4.

Эмпирическая формула: $C_{22}H_{17}N_3O_5$.

Агрегатное состояние: кристаллический порошок.

Цвет, запах: бесцветный, без запаха.

Давление паров: $1,1 \times 10^{-7}$ мПа (при 20 °С).

Коэффициент распределения октанол–вода: K_{ow} logP = 2,5 (при 20 °С).

Плотность: 1,34 г/см^3 (при 20 °С).

Температура плавления: 116 °С.

Растворимость в воде мг/дм^3 (25 °С): при pH 5,2 – 6,2; pH 7,0 – 6,7; pH 9,2 – 5,9.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): ацетон – 86; ацетонитрил – 340; гексан – 0,057; дихлорметан – 400; метанол – 20; толуол – 55; этилацетат – 130; н-октанол – 1,40.

Азоксистробин стабилен в водных растворах при pH 5—7 при комнатной температуре, в том числе при концентрациях менее 1 мкг/кг.

В почве период полураспада 8 недель (лабораторные условия), 2 недели (полевые условия). Основным путем разложения вещества на поверхности почвы является фотолиз (период полураспада 11 дней) с образованием геометрического Z-изомера.

Краткая токсикологическая характеристика. Азоксистробин относится к веществам мало опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 5 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг), но к опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 ч) от 698 до 962 мг/м^3). Не обладает генотоксическим, канцерогенным и нейротоксическим действием.

Область применения. Азоксистробин – фунгицид защитного, куративного и искореняющего действия с трансламинарными и системными свойствами. Подавляет прорастание спор и рост мицелия, обладает антиспорулянтной активностью. В дозах 100—375 г/га применяется против мучнистой росы, ржавчины, чешуйчатой пятнистости, пятнистости листьев зерновых, против ржавчины и корневых гнилей на рисе, против милдью виноградной лозы, против ржавчины и корневых гнилей на томате и картофеле, против настоящей и ложной мучнистой росы тыквенных, против корневых гнилей арахиса, цитрусовых, газонных трав. Препарат эффективен против штаммов патогенных грибов, устойчивых к ингибиторам C^{14}-деметилазы, фениламидам, дикарбоксимидам и бензимидазолам.

Применяется в России в качестве фунгицида на томатах, огурцах в дозе 0,4—0,5 дм^3/га, на винограде в дозе 0,6—0,8 дм^3/га и на зерновых в дозе 0,5—1,0 дм^3/га. Проходит регистрационные испытания в России на посадках картофеля в качестве фунгицида с нормой расхода 3,0 дм^3/га.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,03 мг/кг массы человека;

ПДК в воде водоемов 0,01 мг/дм^3;

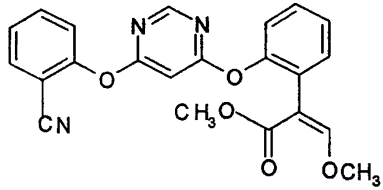
МДУ в продукции (мг/кг): томаты и огурцы – 3,0; виноград – 2,0; клубни картофеля – 0,05; зерно хлебных злаков: ячмень, овес – 0,5; пшеница, рожь, тритикале – 0,3.

МДУ в импортируемой продукции (мг/кг): семена рапса и подсолнечника – 0,5.

R 230310 – Z-геометрический изомер азоксистробина.

Название действующего вещества R-230310 по ИЮПАК: (Z)-2-{2-[6-(2-цианофенокси)пиримидин-4-илокси]фенил}-3-метоксиакрилат.

Структурная формула:



R 230310 представляет собой кристаллический порошок желтого цвета.

Физико-химические свойства близки к физико-химическим свойствам азоксистробина.

1. Погрешность измерения

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.

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

Таблица 1

Метрологические параметры для азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310)

Анализируемый объект	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, %
Азоксистробин (ICIA 5504)					
Семена рапса	0,25—2,5 вкл.	25	1,59	4,42	6,19
Масло рапса	0,25—2,5 вкл.	25	1,45	4,03	5,64
Семена подсолнечника	0,25—2,5 вкл.	25	1,89	5,25	7,36
Масло подсолнечника	0,25—2,5 вкл.	25	1,78	4,95	6,93
Геометрический изомер азоксистробина (R 230310)					
Семена рапса	0,25—2,5 вкл.	25	1,77	4,92	6,89
Масло рапса	0,25—2,5 вкл.	25	1,36	3,78	5,29
Семена подсолнечника	0,25—2,5 вкл.	25	2,21	6,14	8,60
Масло подсолнечника	0,25—2,5 вкл.	25	1,85	5,14	7,20

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310)

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
1	2	3	4	5	6
Азоксистробин (ICIA 5504)					
Семена рапса	0,25	0,25—2,5	88,50	1,90	0,89
Масло рапса	0,25	0,25—2,5	86,53	2,67	1,25
Семена подсолнечника	0,25	0,25—2,5	80,84	3,92	1,83

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6
Масло подсолнечника	0,25	0,25—2,5	86,76	3,00	1,41
Геометрический изомер азоксистробина (R 230310)					
Семена рапса	0,25	0,25—2,5	89,61	2,98	1,39
Масло рапса	0,25	0,25—2,5	87,45	3,86	1,81
Семена подсолнечника	0,25	0,25—2,5	81,97	5,63	2,64
Масло подсолнечника	0,25	0,25—2,5	78,78	2,72	1,27

2. Метод измерений

Метод основан на определении азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта на концентрирующих патронах № 1 и колонках с флоризилом.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором состава подвижной фазы и выбором колонок различной полярности.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические класса точности – специальный (I), с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г ГОСТ Р 53228—08

Весы лабораторные общего назначения класса точности – средний (III) с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г ГОСТ Р 53228—08

Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$ ГОСТ 1770—74

Микрошприц объемом 100 мм^3 со шкалой деления 0,001 см^3 и погрешностью менее 1 % от номинального объема	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 см^3	ГОСТ 29227—91
pH-метр/милливольтметр с диапазоном измерения 0...14 pH; ± 1 999 мВ	
Хроматографическая система, включающая: – хроматограф жидкостной, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С, с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу; – компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 см^3	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Азоксистробин, CAS 131860-33-8, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,7 %	
R 230310, CAS 23783-98-4, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 96,0 %	
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода бидистиллированная (бидистиллят), деионизированная или перегнанная	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный	ТУ 51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89

Калий марганцово-кислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Концентрирующие патроны для твердофазной экстракции с гидрофобным сорбентом с размером частиц 63—200 мкм с привитыми октильными (С8) группами (объем – 1 $см^3$, масса сорбента – 0,6 г) (патрон № 1)	ТУ 4215-002-05451931—94
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый, кислый, хч	ГОСТ 4201—79
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Флоризил (магния силикат, 99 %, CAS 1343-88-0) для колоночной хроматографии, зернение 60/100 меш.	
Этилацетат, чда	ГОСТ 22300—76

Примечание. Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума для работы с концентрирующими патронами	ГОСТ 25336—82
Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 $см^3$	
Ванна ультразвуковая с потребляемой мощностью 140 Вт, рабочей частотой 50 Гц, рабочим объемом 4,5 $дм^3$	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный вакуумный с ручным подъемником, с диагональным конденсором и объемом испарительной колбы от 50 до 3 000 $см^3$, с изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, с водяной баней с антикоррозионным покрытием	

объемом 5 дм^3 и с диапазоном температур от 20 до 100 °С	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 см^3	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 и 4 000 см^3 ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая стальная, длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18	
Насос диафрагменный, химически стойкий на 100 %, с мощностью электропривода 245 Вт, предельным вакуумом 100 мбар/абс, с избыточным давлением 1 бар и скоростью откачки 34 дм^3/мин	
Предколонка хроматографическая стальная, длиной 20,0 мм, внутренним диаметром 3,9 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С8	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—500 см^3	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 см^3 и приемной конической колбой объемом 1 000 см^3	
Фильтры обеззоленные нейтральные, быстро фильтрующие, диаметром 11 см, зольность одного фильтра 0,00072 г	ТУ-6-09-1678—86
Фильтры для очистки растворителей, диаметром 20 мм с отверстиями пор 20 мкм	
Шприц инъекционный многократного применения объемом 10 см^3	ГОСТ 22967—90

Примечание. Допускается применение оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

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 электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый 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 норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—91.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие 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.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, относительной влажности не более 80 % и нормальном атмосферном давлении;
- выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению определений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка колонок с флоризилом и концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с флоризилом и концентрирующих патронах № 1, установление градуировочных характеристик.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С, отбрасывают.

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 г/дм^3.

Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С, отбрасывают.

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллят помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 г/дм^3 и кипятят в течение 6 ч.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С, отбрасывают.

7.1.4. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают равным объемом 5 % раствора натрия углекислого (безводного), осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 12—24 ч. Затем этилацетат сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей. Этилацетат перегоняют при температуре 77,1 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 77,1 °С, отбрасывают.

7.1.5. Очистка хлористого метилена

Хлористый метилен промывают равным объемом 5 % раствора натрия углекислого (безводного), осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Вы-

держивают его над осушителем в течение 12—24 ч. Затем хлористый метилен сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 $см^3$ аппарата для перегонки растворителей. Хлористый метилен перегоняют при температуре 40,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 40,0 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление 5 % раствора гидрокарбоната натрия.

В мерную колбу на 1 000 $см^3$ переносят 50 г гидрокарбоната натрия, добавляют 200—300 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доводят водой объем в колбе до метки.

7.2.1.2. Приготовление 0,1 М раствора соляной кислоты.

Мерной пипеткой отбирают 4,1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 500 $см^3$, куда предварительно наливают около 100 $см^3$ дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.2. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанные ацетонитрил и очищенную воду.

В плоскодонную колбу объемом 1 $дм^3$ помещают 500 $см^3$ ацетонитрила и 500 $см^3$ очищенной воды. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 $см^3$/мин в течение 5 мин, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 мин.

7.2.3. Приготовление градуировочных растворов

7.2.3.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией азоксистробина (ICIA 5504) 1,0 мг/$см^3$.

Взвешивают 50 мг азоксистробина (ICIA 5504) в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и для установления градуировочной зависимости. Стандартный раствор № 1 хранят в холодильнике не более 3 месяцев.

7.2.3.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией геометрического изомера азоксистробина (R 230310) 1,0 мг/см^3.

Взвешивают 50 мг R 230310 в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор № 2 используют для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и для установления градуировочной зависимости. Стандартный раствор № 2 хранят в холодильнике не более 3 месяцев.

7.2.3.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) по 10,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3 и помещают в ту же колбу объемом 100 см^3, доводят объем до метки ацетонитрилом при перемешивании. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и для установления градуировочной зависимости. Стандартный раствор № 3 хранят в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.3.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) по 1,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 при перемешивании. Стандартный раствор № 4 используется для хроматографического исследования и для установления градуировочной зависимости. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.3.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) по 0,5 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 при перемешивании. Стандартный раствор № 5 используется для хроматографического исследования и для установления градуировочной зависимости. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.3.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) по 0,2 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 50 $см^3$ и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 при перемешивании. Стандартный раствор № 6 используется для хроматографического исследования и для установления градуировочной зависимости. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.3.7. Стандартный раствор № 7 с концентрацией азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) по 0,1 мкг/$см^3$.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 100 $см^3$ и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 1:1 при перемешивании. Стандартный раствор № 7 используется для хроматографического исследования и для установления градуировочной зависимости. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.3.8. Стандартные растворы азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) с концентрацией 25,0; 10,0; 5,0 и 2,5 мкг/$см^3$ для внесения в контрольные образцы семян рапса и подсолнечника.

Методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 25,0; 10,0; 5,0 и 2,5 мкг/$см^3$ и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы семян.

7.2.3.9. Стандартные растворы азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) с концентрацией 12,5; 5,0; 2,5 и 1,25 мкг/$см^3$ для внесения в контрольные образцы масла рапса и подсолнечника.

Методом последовательного разведения ацетоном готовят растворы, содержащие по 25,0; 10,0; 5,0 и 2,5 мкг/$см^3$ и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы масла.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/$см^3$.

В инжектор хроматографа вводят по 20 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) на них

7.4.1. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин. При работе на патронах № 1 используют очищенную воду.

Патрон № 1 устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люэр объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 5 $см^3$ смеси ацетонитрил-вода в соотношении 1 : 1 и 10 $см^3$ воды. Элюат отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) на концентрирующих патронах № 1

Из стандартного раствора азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в ацетонитриле, содержащего по 1 мкг/$см^3$ каждого соединения, отбирают 1 $см^3$, помещают в круглодонную колбу объемом 100 $см^3$ и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 $см^3$ воды, перемешивают и полученный раствор вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор объемом по 100 $см^3$, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Исходный концентратор сначала обмывают 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 5, затем тремя порциями по 5 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и вносят на патрон. Элюат упаривают досуха, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и хроматографируют. Элюат после прохождения каждой порции упаривают досуха. Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 $см^3$ смеси

ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие азоксистробин (ICIA 5504) и его геометрический изомер (R 230310), полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) на концентрирующих патронах № 1 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

7.5. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) на ней

7.5.1. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 4 г флоризила с зернением 60/100 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. На слой флоризила наносят слой безводного серно-кислого натрия толщиной 1 см.

Непосредственно перед использованием колонку последовательно промывают 10 см^3 смеси гексана с этилацетатом в соотношении 8 : 2, а затем 20 см^3 гексана.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) на колонке с флоризилом.

Из стандартного раствора азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в ацетонитриле, содержащего по 1 мкг/см^3 каждого соединения, отбирают 1 см^3, помещают в круглодонную колбу объемом 100 см^3 и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 2 см^3 этилацетата, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 8 см^3 гексана, перемешивают и полученный раствор вносят на колонку. Элюат собирают в концентратор, упаривают досуха, сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

Исходную колбу последовательно обмывают 20 см^3 смеси гексана с этилацетатом в соотношении 8 : 2, 20 см^3 смеси гексана с этилацетатом в соотношении 2 : 1 и 4 порциями объёмом 5 см^3 каждая смеси гексана с этилацетатом в соотношении 2 : 8. Каждую порцию собирают отдельно

в концентраторы и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие азоксистробин (ICIA 5504) и его геометрический изомер (R 230310), полноту смывания с колонки и необходимый объём элюента.

Изучение поведения азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии флоризила.

7.6. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку с предколонкой устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 $см^3$/мин 3—4 ч.

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 21.08.79 № 2051-79, а также в соответствии с ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 22391—89 «Подсолнечник. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ Р 52465—05 «Масло подсолнечное. Технические условия», ГОСТ Р 53457—09 «Масло рапсовое. Технические условия», ГОСТ Р 52062—03 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб».

Отобранные пробы семян подсолнечника и рапса подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

Пробы подсолнечного и рапсового масла хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

9. Выполнение определения

Анализ образцов должен быть выполнен в течение одного дня.

9.1. Семена рапса

9.1.1. Экстракция и очистка полученного экстракта

Образец измельченных семян рапса массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 30 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну. Экстракт фильтруют через фильтр низкой плотности в делительную воронку объемом 250 $см^3$. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 30 $см^3$ ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну. Экстракты фильтруют и объединяют в делительной воронке объемом 250 $см^3$.

К ацетонитрильному экстракту прибавляют 50 $см^3$ насыщенного раствора хлористого натрия и интенсивно встряхивают делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний водный слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт промывают двумя порциями гексана объемом по 50 $см^3$. Гексан отбрасывают, а ацетонитрил собирают в концентратор объемом 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия и выпаривают до маслянистого остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 50 $см^3$ хлористого метилена, тщательно обмывают стенки концентратора и переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$. Хлористый метилен промывают последовательно 50 $см^3$ 5 % водного раствора гидрокарбоната натрия, а затем 50 $см^3$ 0,1 М водного раствора соляной кислоты. Водные фракции отбрасывают, а хлористый метилен собирают в концентратор объемом 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.2, растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора и помещая на 5 с в ультразвуковую ванну, прибавляют 9 $см^3$ воды, тщательно перемешивают и вносят на предварительно подготовленный патрон, элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 5, вносят на патрон, элюат отбрасывают. Ис-

ходный концентратор обмывают 10 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1, вносят на патрон, элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не более 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 25 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

9.2. Семена подсолнечника

9.2.1. Экстракция и очистка полученного экстракта

Образец измельченных семян подсолнечника массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют 30 см^3 ацетонитрила и помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну. Экстракт фильтруют через фильтр низкой плотности в делительную воронку объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 30 см^3 ацетонитрила и помещая на 5 мин в ультразвуковую ванну. Экстракты фильтруют и объединяют в делительной воронке объемом 250 см^3.

К ацетонитрильному экстракту прибавляют 50 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия и интенсивно встряхивают делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний водный слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт промывают двумя порциями гексана объемом по 50 см^3. Гексан отбрасывают, а ацетонитрил собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия и выпаривают до маслянистого остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей».

9.2.3. Очистка экстракта на колонке с флоризилом

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 этилацетата, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 8 см^3 гексана, перемешивают и полученный раствор вносят на колонку, элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают 20 см^3 смеси гексана с этилацетатом в соотношении 8 : 2 и 20 см^3 смеси гексана с этилацетатом в соотношении 2 : 1, элюаты отбрасывают. Исходный концентратор обмывают 15 см^{3}смеси гексана с этилацетатом в соотношении 2 : 8, вносят на колонку, элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не более 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 25 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

9.3. Масло подсолнечника

9.3.1. Экстракция и очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Из пробы подсолнечного масла отбирают в стакан навеску массой 5 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 см^3 двумя порциями гексана объемом по 25 см^3. азоксистробин (ICIA 5504) и его геометрический изомер (R 230310) экстрагируют тремя порциями по 50, 50 и 30 см^3 ацетонитрила, каждый раз интенсивно встряхивая воронку в течение 2 мин. Гексановый слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку.

К ацетонитрильному экстракту прибавляют 50 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия и интенсивно встряхивают делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний водный слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт промывают двумя порциями гексана объемом по 50 см^3. Гексан отбрасывают, а ацетонитрил собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия и выпаривают до маслянистого остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей» и п. 9.2.3 «Очистка экстракта на колонке с флоризилом».

Сухой остаток растворяют в 12,5 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

9.4. Масло рапса

9.4.1. Экстракция и очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Из пробы рапсового масла отбирают в стакан навеску массой 5 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 см^3 двумя порциями гексана объемом по 25 см^3. азоксистробин (ICIA 5504) и его геометрический изомер (R 230310) экстрагируют тремя порциями по 50, 50 и 30 см^3 ацетонитрила, каждый раз интенсивно встряхивая воронку в течение 2 мин. Гексановый слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку.

К ацетонитрильному экстракту прибавляют 50 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия и интенсивно встряхивают делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний водный слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт промывают двумя порциями гексана объемом по 50 см^3. Гексан отбрасывают, а ацетонитрил собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия и выпаривают до маслянистого остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей» и п. 9.1.3 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 12,5 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1 и хроматографируют.

9.5. Условия хроматографирования

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф жидкостной, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С, с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу;

– компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ.

Колонка хроматографическая стальная, длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18.

Предколонка хроматографическая стальная, длиной 20,0 мм, внутренним диаметром 3,9 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С8.

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода в соотношении 50 : 50.

Длина волны: 255 нм.

Время удерживания: первым с колонки выходит геометрический изомер (R 230310), а затем азоксистробин (ICIA 5504).

Объем вводимой пробы: 20 мм^3.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

10. Обработка результатов

Содержание азоксистробина или R 230310 в пробах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{S_{пр} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{ст} \cdot m} \cdot P \text{, где}$$

X – содержание азоксистробина или R 230310 в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мм;

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

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

m – масса анализируемого образца, г (см^3);

P – содержание азоксистробина или R 230310 в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

«*содержание вещества в пробе менее 0,25 мг/кг*»*

* – 0,25 мг/кг – предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

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

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики для азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) проводят при смене основных градуировочных растворов № 1 и 2 каждые три месяца, при смене основных градуировочных растворов № 3, 4, 5, 6 и 7 – каждый месяц, а также в начале и при окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) 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:

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq 3{,}73 \text{ для азоксистробина (ICIA 5504)}$$

и 2,71 для R 230310; где

X – концентрация азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) контрольного измерения, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

3,73 или 2,71 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 3,73 или 2,71 %, 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 этаметсульфурон-метила, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \geq \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – 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:

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$, где

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компо-

нента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

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 предела воспроизводимости (R):

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

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Приложение 1

Полнота извлечения азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) из семян и масла рапса и подсолнечника (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Полнота определения, %
1	2	3	4
Семена рапса	Азоксистробин (ICIA 5504)		
	0,25	0,2269 ± 0,0029	90,8
	0,50	0,4427 ± 0,0084	88,5
	1,00	0,8791 ± 0,0174	87,9
	2,50	2,1693 ± 0,0427	86,8
	Геометрический изомер азоксистробина (R 230310)		
	0,25	0,2256 ± 0,0044	90,2
	0,50	0,4616 ± 0,0091	92,3
	1,00	0,9065 ± 0,0199	90,7
	2,50	2,1309 ± 0,0252	85,2
Масло рапса	Азоксистробин (ICIA 5504)		
	0,25	0,2175 ± 0,0033	87,0
	0,50	0,4395 ± 0,0068	87,9
	1,00	0,8251 ± 0,0149	82,5
	2,50	2,2183 ± 0,0385	88,7
	Геометрический изомер азоксистробина (R 230310)		
	0,25	0,2141 ± 0,0034	85,7
	0,50	0,4182 ± 0,0071	83,6
	1,00	0,8712 ± 0,0140	87,1
	2,50	2,3340 ± 0,0350	93,4
Семена подсолнечника	Азоксистробин (ICIA 5504)		
	0,25	0,2171 ± 0,0037	86,8
	0,50	0,4023 ± 0,0068	80,5
	1,00	0,7705 ± 0,0180	77,1
	2,50	1,9758 ± 0,0317	79,0
	Геометрический изомер азоксистробина (R 230310)		
	0,25	0,2071 ± 0,0035	82,8

Продолжение прилож. 1

1	2	3	4
	0,50	0,4369 ± 0,0082	87,4
	1,00	0,7311 ± 0,0200	73,1
	2,50	2,1140 ± 0,0275	84,6
Масло подсолнечника	Азоксистробин (ICIA 5504)		
	0,25	0,2168 ± 0,0041	86,7
	0,50	0,4535 ± 0,0100	90,7
	1,00	0,8654 ± 0,0116	86,5
	2,50	2,0768 ± 0,0355	83,1
	Геометрический изомер азоксистробина (R 230310)		
	0,25	0,1912 ± 0,0044	76,5
	0,50	0,3937 ± 0,0086	78,7
	1,00	0,8267 ± 0,0115	82,7
	2,50	1,9310 ± 0,0391	77,2

gost.e-ecolog.ru