Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.3182—4.1.3189—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 пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.3182—4.1.3189—14

ББК 51.23+51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—112 с.

ISBN 978—5—7508—1313—1

1. Разработаны сотрудниками ГНУ «Всероссийский НИИ защиты растений» Россельхозакадемии.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 26.06.2014 № 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 24 июля 2014 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

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

Подписано в печать 02.04.15

Формат 60x84/16 Усл. печ. л. 6,51

Тираж 150 экз. Заказ 29

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 8(495)952-50-89

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

Содержание

Определение остаточных количеств бромоксинила в масле кукурузном методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3182—14 4

Определение остаточных количеств квинмерака в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3183—14 16

Определение остаточных количеств сульфосульфурона в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3184—14 30

Определение остаточных количеств прохлораза в зеленой массе, семенах и масле подсолнечника и рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3185—14 44

Определение остаточных количеств диметоморфа в салате методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3186—14 57

Определение остаточных количеств эпоксиконазола в зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3187—14 70

Определение остаточных количеств ацетамиприда в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3188—14 84

Определение остаточных количеств тиофанат-метила и карбендазима в зеленой массе, соломе и зерне хлебных злаков, ботве и корнеплодах сахарной свеклы, яблоках и яблочном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3189—14 97

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств эпоксиконазола в зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3187—14

Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.176/01.00043/2014.

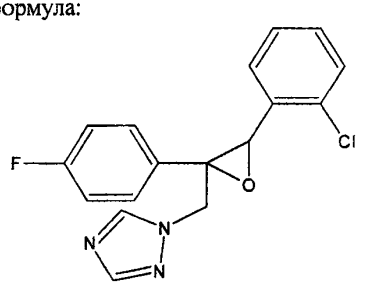
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации эпоксиконазола в зеленой массе, зерне и масле кукурузы в диапазоне концентраций 0,05—0,5 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: эпоксиконазол.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 1-{2-(4-фторфенил)-[3-(2-хлорфенил)оксиран-2-ил]метил}-1*H*-1,2,4-триазол.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{17}H_{13}ClFN_3O$.

Молекулярная масса: 329,8.

Эпоксиконазол представляет собой 2R,3S – 2S,3R энантиомерную пару.

Бесцветные кристаллы без запаха.

Температура плавления: 136,2 °С. Давление пара при 20 °С: < 0,01 мПа.

Коэффициент распределения н-октанол–вода: $K_{ow}logP = 3,44$ (pH 7).

Растворимость: в воде – $6,63 \times 10^{-4}$ г/100 см^3 (20 °С); гептане – 0,04; ацетоне – 14,4; дихлорметане – 29,1 (г/100 см^3).

Вещество не гидролизуется при pH 5—7 в течение 12 дней.

В биологически активных почвах эпоксиконазол разлагается почвенными микроорганизмами – DT_{50} около 2—3 месяцев, в растениях экстенсивно деградирует.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность LD_{50} для крыс > 5 000 мг/кг, острая дермальная токсичность LD_{50} для крыс > 2 000 мг/кг; не оказывает раздражающего действия на кожу и глаза кролика.

Область применения. Системный фунгицид широкого спектра действия, обладает профилактическим и лечебным свойствами, эффективен против возбудителей ржавчины, мучнистой росы и пятнистости на зерновых и сое.

1. Погрешность измерений

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.

Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон измерений, массовая концентрация. мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель промежуточной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение в условиях вариации факторов «время», «оператор» в одной лаборатории), $\sigma_{R_л}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$, %
Зеленая масса кукурузы от 0,05 до 0,5 вкл.	9	11	12	24
Зерно кукурузы от 0,05 до 0,5 вкл.	9	11	12	24
Масло кукурузы от 0,05 до 0,5 вкл.	9	11	12	24

* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн.}$ при коэффициенте охвата $k = 2$

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для полного диапазона концентраций ($n = 20$, $P = 0,95$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Анализируемый объект, мг/кг	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение полноты извлечения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Зеленая масса кукурузы	0,05	0,05—0,5	81,3	3,9	3,5
Зерно кукурузы	0,05	0,05—0,5	83,0	3,0	2,7
Масло кукурузы	0,05	0,05—0,5	82,1	3,4	3,1

2. Метод измерений

Методика основана на определении эпоксиконазола методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием электронозахватного детектора после его извлечения из образцов зеленой массы кукурузы, зерна и масла органическим растворителем, очистке экстракта в системе двух несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем.

Идентификация эпоксиконазола 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

Газовый хроматограф с электронозахватным детектором и кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с толщиной слоя неполярной неподвижной фазы 0,25 мкм	
Весы аналитические с пределом взвешивания до 210 г и пределом допустимой погрешности 0,2 мг	ГОСТ 24104—01
Весы технические с пределом взвешивания до 400 г и допустимой погрешностью 0,1 г	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные со шлифом емкостью 25, 50, 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микрошприц МШ-10	ТУ 2-833-106
Пипетки градуированные емкостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки мерные со шлифом емкостью 5 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Цилиндры мерные на 10, 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90

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

3.2. Реактивы

Эпоксиконазол, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,8 %	
Азот, осч, в баллонах с редуктором	ГОСТ 9293—74
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная, деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан, хч	ТУ 2631-003-05807999—98
Натрий серно-кислый безводный (сульфат), чда	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, чда	ГОСТ 4233—77
Силикагель для колоночной хроматографии (230—400 меш.), 1 степени активности	
Элюент № 1 для колоночной хроматографии – смесь гексан–ацетон (8 : 2, по объему)	
Элюэнт № 2 для колоночной хроматографии – смесь гексан–ацетон (6 : 4, по объему)	

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аппарат для встряхивания проб	ТУ 64-1-1081—73
Воронки делительные, ВД-3-500	ГОСТ 8613—75
Воронки химические конусные, В-75-100	ГОСТ 25336—82
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Водоструйный насос	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные конические вместимостью 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 50, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка стеклянная длиной 25 см и диаметром 10 мм	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стекловата	

Установка для упаривания растворителей в токе азота

Фильтры бумажные быстрой фильтрации ТУ 6.091678—86

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 по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

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—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 мПа (150 кгс/см^2) необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздуховодов и газопроводов под давлением» ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом капиллярной газожидкостной 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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа капиллярную колонку кондиционируют в токе азота при температуре термостата колонок 250 °С до стабилизации нулевой линии.

7.2. Подготовка растворителей

Растворители, используемые для анализа, специальной подготовки не требуют. Рекомендуется проверить чистоту применяемых растворителей. Для этого 100 $см^3$ растворителя испаряют при помощи вакуумного ротационного растворителя при температуре 40 °С до объема 1 $см^3$ и хроматографируют. При обнаружении примесей, которые могут мешать определению, растворители очищают общепринятыми методами.

7.3. Подготовка хроматографической колонки

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и диаметром 10 мм вставляют тампон из стекловаты, закрывают кран и вносят суспензию 5 г силикагеля в 10 $см^3$ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают 20 $см^3$ смеси гексан–ацетон (8 : 2 по объему), после чего она готова к работе.

7.4. Проверка хроматографического поведения эпоксиконазола на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу емкостью 10 $см^3$ отбирают 1 $см^3$ стандартного раствора эпоксиконазола с концентрацией 5 мкг/$см^3$. Отдувают растворитель током азота, остаток растворяют в 3 $см^3$ смеси гексан–ацетон (8 : 2 по объему) и наносят на подготовленную колонку. Промывают колонку 50 $см^3$ смеси гексан–ацетон (8 : 2). Элюат отбрасывают. Затем промывают 40 $см^3$ смеси гексан–ацетон (6 : 4), отбирая фракции по 10 $см^3$. Каждую фракцию упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре до 40 °С, растворяют в 1 $см^3$ н-гексана и анализируют на содержание эпоксиконазола.

Фракции, содержащие эпоксиконазол, объединяют, упаривают досуха, остаток растворяют в 1 $см^3$ н-гексана и вновь анализируют на содержание эпоксиконазола. Рассчитывают содержание эпоксиконазола в элюате, определяют полноту вымывания из колонки и необходимый для этого объем элюента.

Примечание. Проверку хроматографического поведения эпоксиконазола следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбента и растворителей.

7.5. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.5.1. Основной раствор с концентрацией 0,1 мг/$см^3$. Точную навеску эпоксиконазола (100 ± 0,1) мкг помещают в мерную колбу на 100 $см^3$, растворяют в ацетоне и доводят объем до метки тем же растворителем.

Градуировочные растворы **эпоксиконазола** с концентрациями 0,5; 1,0; 2,5 и 5,0 мкг/$см^3$ готовят методом последовательного разбавления основного раствора по объему, используя гексан.

7.5.2. Раствор № 1 с концентрацией эпоксиконазола 5 мкг/$см^3$. В мерную колбу на 100 $см^3$ вносят 5 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки гексаном.

7.5.3. Раствор № 2 с концентрацией эпоксиконазола 2,5 мкг/$см^3$. В мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ вносят 5 $см^3$ раствора № 1 и доводят объем до метки гексаном.

7.5.4. Раствор № 3 с концентрацией эпоксиконазола 1,0 мкг/$см^3$. В мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ помещают 2 $см^3$ раствора № 1 и доводят объем до метки гексаном.

7.5.5. Раствор № 4 с концентрацией эпоксиконазола 0,5 мкг/$см^3$. В мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ вносят 1 $см^3$ раствора № 1 и доводят объем до метки гексаном.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 6 месяцев, градуировочные растворы – в течение 2 недель.

Для внесения в образец при определении полноты извлечения используют соответствующие градуировочные растворы эпоксиконазола.

7.6. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика (площадь пика – концентрация эпоксиконазола в растворе) в хроматограф вводят по 1 $мм^3$ гра-

дуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации определяемого компонента в градуировочном растворе.

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

$$C = KS, \text{ где}$$

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:

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

C – аттестованное значение массовой концентрации определяемого компонента в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в градуировочном растворе;

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

8. Отбор проб и хранение

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), а также в соответствии с ГОСТ 13634—90 «Кукуруза. Требования при заготовках и поставках» и с ГОСТ 8808—91 «Масло кукурузное. ТУ». Зерно кукурузы хранят в полотняных мешочках при комнатной температуре. Для исследовательских целей допускается получение масла в лаборатории из проб измельчённого зерна методом экстракции органическим растворителем при

температуре не выше 40 °С. Пробы масла хранят при 4—6 °С в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре не более 30 суток.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция эпоксиконазола из зеленой массы кукурузы

Навеску зеленой массы (50 ± 0,1) г вносят в колбу вместимостью 500 см^3, добавляют 200 см^3 ацетонитрила и встряхивают на механическом встряхивателе в течение 30 мин. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр быстрой фильтрации под вакуумом на воронке Бюхнера в коническую колбу на 500 см^3. Осадок на фильтре промывают 100 см^3 ацетонитрила. Из объединенного экстракта отбирают аликвоту раствора, эквивалентную 10 г пробы, т. е. $^1/_5$ часть суммарного объема фильтрата в грушевидную колбу для упаривания. Раствор упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре бани не выше 30 °С.

9.1.1. Очистка экстракта в системе несмешивающихся растворителей

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетонитрила и 50 см^3 воды, снова фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку объемом 250 см^3, куда добавляют 15 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия и 30 см^3 гексана. Воронку встряхивают в течение 2 мин и после разделения слоев отбирают гексановую фракцию через бумажный фильтр с безводным сульфатом натрия в концентратор объемом 250 см^3, а водную фракцию возвращают в делительную воронку. Экстракцию эпоксиконазола из водной фазы гексаном повторяют еще дважды. Объединенный гексановый экстракт упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30 °С. Дальнейшую очистку проводят по п. 9.2.

9.1.2. Экстракция эпоксиконазола из зерна кукурузы

Навеску размолотого до состояния «крупки» зерна кукурузы (10 ± 0,1) г вносят в колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 5 см^3 воды и 50 см^3 ацетонитрила и встряхивают на механическом аппарате для встряхивания в течение 30 мин. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр быстрой фильтрации в колбу-концентратор на 250 см^3. Экстракцию повторяют дважды. Осадок на фильтре промывают 10 см^3 той же смеси. Объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре бани не выше 30 °С. Далее поступают по п. 9.1.1.

9.1.3. Экстракция эпоксиконазола из масла кукурузы

Навеску масла кукурузы (10 ± 0,1) г растворяют в гексане (конечный объем 90 см^3). В делительной воронке экстрагируют эпоксиконазол трижды по 50 см^3 ацетонитрила. Объединенный ацетонитрильный экстракт упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре бани не выше 30 °С. Далее поступают по п. 9.1.1.

9.2. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Сухой остаток, полученный по пп. 9.1.1—9.1.3 количественно переносят тремя порциями по 1 см^3 элюента № 1 в подготовленную по п. 7.3 стеклянную хроматографическую колонку. Промывают колонку 50 см^3 элюента № 1. Элюат отбрасывают. Далее элюируют эпоксиконазол 25 см^3 элюента № 2. Элюат собирают в грушевидную колбу-концентратор и упаривают на роторном испарителе при температуре 30 °С до сухого остатка. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 гексана и вводят в испаритель хроматографа 1 мм^3 полученного раствора.

9.3. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с электронозахватным детектором. Капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с толщиной слоя неполярной неподвижной фазы 0,25 мкм. Температура колонки: программирование от 130 °С (30 с) до 230 °С со скоростью 25 °С/мин. Температура испарителя: 270 °С. Температура детектора: 300 °С. Расход газа-носителя (азот) через колонку: 2,0 см^3/мин (деление потока 1 : 20). Поддув газа-носителя к детектору: 18 см^3/мин. Объем конечного экстракта: 1 см^3, хроматографируемый объем: 1 мм^3. Абсолютное время удерживания эпоксиконазола: 10 мин 30 с ± 5 с.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание эпоксиконазола в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot K \cdot V}{P} \cdot \frac{100}{f}, \text{ где}$$

S_x – площадь пика определяемого компонента 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 определяемого компонента, приведенная в табл. 2, %.

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

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор эпоксиконазола с концентрацией 5 мкг/$см^3$, разбавляют гексаном.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает придела 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 ($r = 2{,}8\sigma_r$).

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

$\overline{X}$ – 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 компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе менее нижней границы определения*» (например: менее 0,05 мг/кг*, где * – 0,05 мг/кг – предел обнаружения эпоксиконазола в зерне кукурузы).

13. Контроль качества результатов измерений

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

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:

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

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

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

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), %.

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:

$$K = \sqrt{\Delta_{л,X'}^2 + \Delta_{л,X}^2}$$

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 двух разных лабораториях, 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), %.

Разработаны сотрудниками «Всероссийского НИИ защиты растений», С.-Петербург (Долженко В. И., Цибульская И. А., Карпова Л. М.).

gost.e-ecolog.ru