

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
флудиоксона в яблоках методом
высокоэффективной жидкостной
хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.3064—13**

ББК 51.23
О60

О60 **Определение остаточных количеств флудиоксонила в яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.**—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—16 с.

1. Разработаны сотрудниками ГНУ «Всероссийский НИИ фитопатологии» (Т. Н. Талалакина, А. М. Макеев).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 14 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

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

Подписано в печать 17.09.13

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 1,0
Заказ 46

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 (495)952-50-89

© Роспотребнадзор, 2013

© Федеральный центр гигиены и
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

14 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флудиоксонила в яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3064—13

Свидетельство о метрологической аттестации от 12.11.2012
№ 01.00282-2008/0145.12.11.12.

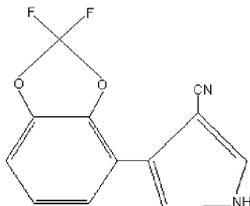
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации флудиоксонила в яблоках в диапазоне 2,5—10,0 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: флудиоксонил.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 4-(2,2-дифтор-1,3-бензодиоксол-4-ил)-пиррол-3-карбонитрил.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{12}H_6F_2N_2O_2$.

Молекулярная масса: 248,2.

Белое кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления: 199,8 °С. Давление паров при 25 °С: $3,9 \times 10^{-4}$ мПа. Коэффициент

распределения н-октанол/вода: $K_{OW} \log P = 4,12$. Растворимость (г/дм³) при 25 °С: ацетон – 190, этанол – 44, н-октанол – 20, толуол – 2,7, гексан – 0,008, вода – 0,0018.

Вещество стабильно при температуре до 70 °С и не гидролизуетсся в диапазоне рН от 5 до 9.

В условиях природного освещения флудиоксонил деградирует с периодом полураспада 9—10 дней.

В биологически активных почвах в аэробных условиях флудиоксонил быстро разлагается или переходит в прочносвязанное состояние: $DT_{50} = 10—25$ дней.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 2 600 мг/м³. Фунгицид практически нетоксичен для птиц, рыб, пчел, диких животных, червей, дафний и водорослей.

Область применения

Флудиоксонил – контактный фунгицид широкого спектра действия с продолжительной активностью. Высокоэффективен против снежной плесени, твердой головни, гельминтоспориозной и фузариозной корневых гнилей на зерновых злаках, а также ризиктониоза, склеротиниоза, серой гнили и альтернариоза на винограде, косточковых плодовых, овощных и декоративных культурах.

Применяется в России в качестве фунгицида для предпосевного протравливания семян зерновых культур, гороха, подсолнечника и сахарной свеклы, а также для обработки клубней картофеля перед закладкой на хранение с нормой расхода от 5 до 125 г д.в./т.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

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 , %
Яблоки	От 2,5 до 10,0 мг/кг вкл.	25	2,0	6	8

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

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95, n = 20$				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, $S, \%$	Доверительный интервал среднего результата, %
Яблоки	2,5	2,5—10,0	86,2	2,21	$\pm 1,17$

2. Метод измерений

Метод основан на экстракции флудиоксонила из яблок ацетоном, последовательной очистке экстракта от коэкстрактивных компонентов перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями и твердофазной экстракцией, разделении компонентов очищенного экстракта методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с последующим измерением содержания флудиоксонила с использованием ультрафиолетового детектора и обработкой хроматограмм методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны	
Весы лабораторные аналитические с пределом взвешивания до 110 г и допустимой погрешностью 0,0001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные с пределом взвешивания до 160 г и допустимой погрешностью 0,005 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные вместимостью 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-2-2-5; 1-2-2-10	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с шлифованной пробкой П-2-5-0,1; П-2-10-0,2	ГОСТ 1770—74

МУК 4.1.3064—13

Цилиндры мерные 1-25; 1-50; 1-100; 1-500;
1-1000

ГОСТ 1770—74

Шприц для ввода образцов для жидкостного
хроматографа вместимостью 50—100 мм³

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

3.2. Реактивы

Флудиоксонил, аналитический стандарт с
содержанием основного вещества 99,8 %

Ацетон, осч

ГОСТ 2603—79

Ацетонитрил для хроматографии, хч

ТУ 6-09-3534—87

Вода для лабораторного анализа (деионизи-
ванная, бидистиллированная)

ГОСТ Р 52501—05

н-Гексан, хч

ТУ 6-09-3375—78

Калий углекислый, хч

ГОСТ 4221—76

Кальций хлористый, хч

ГОСТ 450—77

Каля перманганат, хч

ГОСТ 20490—75

Кислота серная, хч

ГОСТ 4204—77

Метилен хлористый (дихлорметан), хч

ГОСТ 12794—80

Натрий углекислый, хч

ГОСТ 83—79

Натрия сульфат безводный, хч

ГОСТ 4166—76

Натрия хлорид, хч

ГОСТ 4233—77

Фосфор (V) оксид (пентоксид фосфора)

ТУ 6-09-4173—85

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аналитическая колонка (150 × 4,6 мм),
заполненная сорбентом с привитыми мно-
гофункциональными полярными группами
С18, зернение 5 мкм

Ванна ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц

Гомогенизатор с металлическим стаканом
вместимостью не менее 500 см³ и скоростью
вращения ножа не менее 10 000 об./мин

Воронки делительные вместимостью 100 см³

ГОСТ 25336—82

Воронки лабораторные, стеклянные

ГОСТ 25336—82

Воронка Бюхнера

ГОСТ 9147—80

Колба Бунзена

ГОСТ 25336—82

Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 25 и 100 см ³	ГОСТ 9737—93
Патроны концентрирующие для твердофазной экстракции, 0,6 г гидрофобного сорбента с привитыми октильными группами (патрон № 1)	ТУ 4215-002-05451931—94
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические вместимостью 100 и 500 см ³	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с дефлегматором	ГОСТ 9737—93 (ИСО 641—75)
Фильтры бумажные средней плотности	ТУ 6-09-1678—86
Фильтры мембранные диаметром 47 мм с размером пор 0,45 мкм	
Шприц инъекционный однократного применения вместимостью 10 см ³	ГОСТ Р ИСО 7886-1—09

Примечание. Допускается использование других вспомогательных средств измерений и устройств аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают вышеуказанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007—76, 12.1.005—88.

4.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ соблюдают требования противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и должны быть в наличии средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

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

4.4. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускается специалист, прошедший обучение, имеющий опыт работы в лаборато-

рии и владеющий техникой проведения хроматографического анализа, освоивший данную методику и подтвердивший соответствие полученных результатов нормативам контроля погрешности измерений.

6. Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

6.1. Условия приготовления растворов и подготовки проб к анализу

Температура воздуха: (20 ± 5) °С.

Атмосферное давление: 84—106 кПа.

Относительная влажность воздуха: не более 80 %.

6.2. Условия хроматографического анализа

Температура колонки: (20 ± 5) °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (60 : 40, по объему).

Скорость потока элюента: 0,8 см³/мин.

Рабочая длина волны: 268 нм.

Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 мм³.

Время удерживания флудиоксонила: $(8,14 \pm 0,2)$ мин.

Линейный диапазон детектирования: (2—20) нг.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ, градуировочных растворов, раствора внесения, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка концентрирующих патронов, проверка хроматографического поведения флудиоксонила на концентрирующем патроне.

7.1. Очистка органических растворителей и приготовление растворов

7.1.1. Очистка *n*-гексана

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

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 дм³ ацетона 10 г КМпО₄ и 2 г К₂СО₃). Срок хранения – 1 неделя.

7.1.3. Очистка хлористого метилена

Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %.

Навеску ($25 \pm 0,1$) г натрия углекислого растворяют в конической колбе в ($100—150$) см³ деионизованной воды. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем раствора до метки деионизованной водой.

Срок хранения раствора – 1 неделя.

Хлористый метилен промывают последовательно раствором натрия углекислого с массовой долей 5 %, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют. Срок хранения – 1 неделя.

7.1.4. Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят навеску (50 ± 2) г хлорида натрия, приливают 100 см³ деионизованной воды, перемешивают в течение 5 мин, полученный раствор фильтруют. Фильтрат является насыщенным раствором хлорида натрия. Срок годности раствора – 1 неделя.

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ помещают 600 см³ ацетонитрила, вносят 400 см³ бидистиллированной воды, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают хроматографическую колонку подвижной фазой для ВЭЖХ, приготовленной по п. 7.2, при скорости подачи растворителя 0,5 см³/мин не менее 2 ч до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. Исходный градуировочный раствор флудиоксонила с массовой концентрацией 100 мкг/см³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают ($0,010 \pm 0,0001$) г флудиоксонила, растворяют в 30—40 см³ ацетонитрила, доводят объем раствора ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят при температуре не выше минус 18 °С в течение 3 месяцев.

7.4.2. Градуировочный раствор флудиоксонила с массовой концентрацией 10 мкг/см³ (раствор № 1).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ исходного градуировочного раствора флудиоксонила с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.4.1), доводят объем раствора до метки ацетонитрилом. Этот рас-

твор используют для приготовления рабочих градуировочных растворов № 2—5.

При оценке полноты извлечения флудиоксонила для внесения в образцы используют ацетонитрильные растворы вещества с концентрациями 10 и 50 мкг/см³.

Градуировочный раствор № 1 и ацетонитрильные растворы флудиоксонила хранят при температуре не выше минус 18 °С в течение месяца.

7.4.3. Градуировочные растворы флудиоксонила с массовой концентрацией 0,1—0,4 мкг/см³ (растворы № 2—5).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 см³ градуировочного раствора № 1 флудиоксонила с концентрацией 10 мкг/см³ (п. 7.4.2), доводят объем раствора до метки подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 7.2), тщательно перемешивают, получают градуировочные растворы № 2—5 с массовой концентрацией флудиоксонила 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 мкг/см³ соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

7.5. Градуировка хроматографа

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ) от концентрации флудиоксонила в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 градуировочным растворам (п. 7.4.3).

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм³ каждого градуировочного раствора (п. 7.4.3) и анализируют при условиях хроматографирования по п. 6.2. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предел повторяемости *r*. По полученным данным строят градуировочную характеристику.

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерения по анализу одного из градуировочных растворов. Если значение площади отличается более чем на 10 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.6. Подготовка концентрирующего патрона № 1 для очистки экстракта

Концентрирующий патрон № 1 с привитыми октильными группами промывают последовательно с помощью медицинского шприца 3 см³ ацетонитрила и 5 см³ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему) со ско-

ростью 2—3 капли в секунду. Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.7. Определение объема элюента, необходимого для полного вымывания флудиоксонила из концентрирующего патрона

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

В круглодонную колбу вместимостью 10 см³ помещают 0,1 см³ градуировочного раствора № 1 флудиоксонила с концентрацией 10 мкг/см³ (п. 7.4.2), растворитель упаривают досуха при температуре не выше 40 °С, остаток растворяют в 3 см³ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и вносят на концентрирующий патрон, подготовленный по п. 7.6. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 2—3 капли в секунду. Патрон промывают 4 см³ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), элюат отбрасывают. Затем через патрон пропускают 10 см³ смеси ацетонитрил–вода (6 : 4, по объему), отбирая последовательно по 2 см³ элюата. Каждую фракцию упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухие остатки растворяют в 2 см³ подвижной фазы для ВЭЖХ, приготовленной по п. 7.2, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и растворы хроматографируют в соответствии с п. 6.2.

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

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051—79) и правилами, определенными ГОСТ 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки».

Образцы яблок хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более суток; для длительного хранения пробы замораживают и хранят при температуре не выше минус 18 °С. Перед проведением анализа плоды измельчают.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция флуидоксонила

Навеску измельченного растительного материала массой 25 г помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 см³, добавляют 100 см³ ацетона и гомогенизируют 3 мин при 10 000 об./мин. Гомогенат фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена. Осадок на фильтре промывают 50 см³ ацетона. Экстракт и промывную жидкость, объединенные в мерном цилиндре, перемешивают. Измеряют объем раствора, переносят $\frac{1}{25}$ его часть (эквивалентную 1 г образца) в круглодонную колбу вместимостью 25 см³ и упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.1, растворяют в 10 см³ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему) и раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³. Колбу повторно ополаскивают 10 см³ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), которые также переносят в делительную воронку. В воронку дополнительно вносят 10 см³ деионизованной воды и 10 см³ насыщенного раствора хлорида натрия и раствор перемешивают. К водному раствору приливают 30 см³ хлористого метилена и содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз нижний дихлорметановый слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в химическую воронку, в круглодонную колбу вместимостью 100 см³. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 см³ дихлорметана. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на концентрирующем патроне

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.2, растворяют в 3 см³ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на концентрирующий патрон № 1, подготовленный по п. 7.6. Промывают патрон 4 см³ смеси ацетонитрил–вода (3 : 7, по объему), элюат отбрасывают. Флуидоксонил

элюируют с патрона 5 см³ смеси ацетонитрил–вода (6 : 4, по объему), собирая элюат непосредственно в градуированную пробирку вместимостью 10 см³. В градуированную пробирку вместимостью 5 см³ вносят 1 см³ полученного элюата, приливают 4 см³ подвижной фазы для ВЭЖХ, подготовленной по п. 7.2, перемешивают и анализируют на содержание флудиоксонила по п. 10.

10. Выполнение измерений

10.1. В инжектор хроматографа вводят по 20 мм³ очищенного экстракта анализируемой пробы (пп. 9.1—9.3), анализируют при условиях п. 6.2 и регистрируют хроматограмму. Каждый экстракт хроматографируют дважды.

10.2. Для каждого образца яблок повторяют операции по пп. 9.1—9.3, 10.1.

11. Обработка результатов измерений

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание флудиоксонила (X , мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{I_1 \cdot C_1 \cdot V}{I_0 \cdot C_m}, \text{ где}$$

I_1 – площадь пика флудиоксонила в образце, мВ;

I_0 – площадь пика флудиоксонила в стандартном растворе, мВ;

A – концентрация стандартного раствора флудиоксонила, мкг/см³;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

m – масса анализируемой части образца, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки на концентрирующем патроне и последующего хроматографического определения, г.

12. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

$$\frac{2\sqrt{|X_1 - X_2|} \cdot 400}{(X_1 + X_2)} \leq r, \text{ где} \quad (1)$$

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

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

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

13. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

В случае, если полученный результат измерений ниже нижней границы диапазона определяемых концентрации, результат анализа представляют в виде:

«содержание вещества в пробе менее 2,5 мг/кг», где 2,5 мг/кг – предел обнаружения флудиоксопила в анализируемом объекте.

Экстракты, при хроматографировании которых получают аналитический сигнал флудиоксопила, превышающий аналитический сигнал, получаемый при хроматографировании градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,4 мкг/см³, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ и анализируют в соответствии с данной методикой.

14. Контроль качества результатов измерений

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

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

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

Величина добавки C_d должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_d = D_{e,\bar{O}} + D_{e,\bar{O}_y}, \text{ где}$$

$\pm D_{e,\bar{\delta}}$ ($\pm D_{e,\bar{\delta}y}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг, при этом:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{\delta} \ddot{y} - \bar{\delta} - C_{\bar{\delta}}, \text{ где}$$

$\bar{\delta} \ddot{y}$, $\bar{\delta}$, $C_{\bar{\delta}}$ – 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

$$\hat{E} = \sqrt{D_{e,\bar{\delta}y}^2 + D_{e,\bar{\delta}}^2}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предел воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \sqrt{|\bar{O}_1 - \bar{O}_2|} \sqrt{100}}{(\bar{O}_1 + \bar{O}_2)} J R, \text{ где} \quad (3)$$

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг;

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