

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Методические указания
по методам контроля**

Сборник

**МУК 4.1.2593—10; 4.1.2595—10; 4.1.2673—10;
4.1.2674—10; 4.1.2680—2682—10; 4.1.2685—10;
4.1.2686—10; 4.1.2688—10; 4.1.2689—10; 4.1.2691—10**

ББК 51.21
М54

М54 Методические указания по методам контроля: Сборник.—
М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребна-
дзора, 2010.—179 с.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2010
© Федеральный центр гигиены и
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010

МУК 4.1.2593—10; 4.1.2595—10; 4.1.2673—10; 4.1.2674—10; 4.1.2680—2682—10;
4.1.2685—10; 4.1.2686—10; 4.1.2688—10; 4.1.2689—10; 4.1.2691—10

Содержание

Определение остаточных количеств Флуорохлоридона в почве, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2593—10	4
Определение остаточных количеств имидаклоприда в томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2595—10	21
Определение остаточных количеств дитианона в ботве и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2673—10	35
Определение остаточных количеств бифентрина в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2674—10	47
Определение остаточных количеств метазахлора в капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2680—10	59
Определение остаточных количеств пиклорама в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2681—10	71
Определение остаточных количеств тетраконазола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2682—10	87
Измерение концентраций топрамезона в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2685—10	101
Определение остаточных количеств Бета-цифлутрина в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2686—10	115
Определение остаточных количеств азоксистробина в зеленой массе, семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2688—10	135
Определение остаточных количеств диметоморфа в ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2689—10	149
Определение остаточных количеств ацетамиприда в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2691—10	163

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
азоксистробина в зеленой массе, семенах
и масле рапса методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии**

МУК 4.1.2688—10

ББК 51.21

О60

О60 **Определение** остаточных количеств азоксистробина в зеленой массе, семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—14 с.

1. Разработаны сотрудниками ГНУ Всероссийского НИИ защиты растений (В. И. Долженко, И. А. Цибульская, И. К. Журкович, Н. В. Луговкина, Н. Г. Ковров).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 10.06.2010 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 2 августа 2010 г.

4. Введены в действие с 1 октября 2010 г.

5. Введены впервые.

УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

02 августа 2010 г.

Дата введения: 1 октября 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

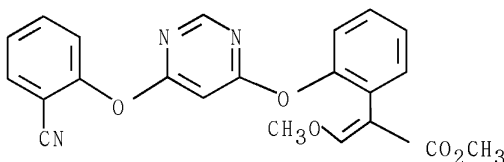
**Определение остаточных количеств азоксистробина
в зеленой массе, семенах и масле рапса методом
высокоэффективной жидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.2688—10**

Настоящий документ устанавливает методику определения остаточных количеств азоксистробина в семенах и масле рапса в диапазоне концентраций 0,02—0,2 мг/кг.

Действующее вещество: Азоксистробин.

Структурная формула:



Молекулярная масса 403,4

Брутто формула: $C_{22}H_{17}N_3O_5$

Метил(Е)-2-{2-[6-(2-цианофеноксипиримидин-4-илокси)фенил]-3-метоксиакрилат (IUPAC).

Химически чистое вещество представляет собой бесцветный кристаллический порошок без запаха.

Температура плавления 116 °С.

Давление пара $1,1 \cdot 10^{-7}$ мПа.

Коэффициент распределения в системе н-октанол-вода K_{ow} $\lg P = 2,5$ (20 °С).

Растворимость в воде 6 мг/дм³.

Растворимость в органических растворителях (г/дм³, 20 °С): дихлорметан — 400, ацетонитрил — 340, этилацетат — 130, ацетон — 86, толуол — 55, метанол — 20, н-октанол — 1.40.

Гидролитически стабилен. Фотолиз протекает с образованием Z-изомера. Для водных растворов DT₅₀ составляет две недели.

Краткая токсикологическая характеристика: острая оральная токсичность для крыс и мышей: LD₅₀ > 5000 мг/кг; дермальная — LD₅₀ > 2000 мг/кг (крысы), ингаляционная — LC₅₀ 0,69—0,96 мг/дм³ (интраназально, 4 часа, крысы). Не обладает генотоксичным, канцерогенным и нейротоксичным эффектами. Может вызвать слабое раздражение при попадании на кожу или слизистую оболочку глаз.

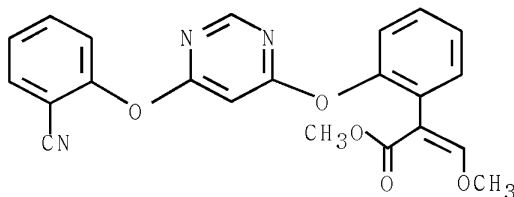
Область применения: фунгицид системного и контактного действия с длительным защитным эффектом. Ингибирует образование спор и мицеллярный рост. Эффективен против широкого набора патогенов, в том числе возбудителей ложной и настоящей мучнистой росы.

В России для Азоксистробина установлены следующие гигиенические нормативы:

- ПДК в воде — 0,01 мг/дм³;
- ПДК в почве — 0,4 мг/кг;
- МДУ в винограде, огурцах, томатах — 0,2 мг/кг;
- ВМДУ в зерне хлебных злаков — 0,2 мг/кг.

R-230310 — Z-геометрический изомер Азоксистробина.

Структурная формула:



Метил(Z)-2-{2-[6-(2-цианофенокси)-пиримидин-4-илокси]фенил}-3-метоксиакрилат (IUPAC).

Химически чистое вещество представляет собой кристаллический порошок желтого цвета.

По физико-химическим свойствам R-230310 близок к Азоксистробину.

1. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Норматив точности (граница относительной погрешности), $\pm \delta$, %	Относительное стандартное отклонение повторяемости, σ_r , %	Предел повторяемости, г, %	Предел воспроизводимости, R, %
Семена рапса	0,02—0,10	≤ 50	5	14	42
	0,10—0,20	≤ 25	3	8	25
Зеленая масса рапса	0,02—0,10	≤ 50	5	14	42
	0,10—0,20	≤ 25	3	8	25
Масло рапса	0,02—0,10	≤ 50	5	14	42
	0,10—0,20	≤ 25	3	8	25

Таблица 2

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

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S	Доверительный интервал среднего результата, $\pm \%$
Семена рапса	0,02	0,02—0,20	100,0	7,7	16
Зеленая масса рапса	0,02	0,02—0,20	95,3	8,8	18
Масло рапса	0,02	0,02—0,20	94,7	6,5	14

2. Метод измерения

Методика основана на определении азоксистробина и его геометрического изомера методом ВЭЖХ с использованием УФ детектора после его извлечения из образцов ацетонитрилом в присутствии ацетатного буфера, насыщенного сульфатом магния, и обеспечивающего разделение водной и органической фаз и очистки ацетонитрильного экстракта силикагелем с помощью дисперсионной твердофазной экстракции при одновременном удалении воды безводным сульфатом магния.

Идентификация E- и Z- азоксистеробина проводится по времени удерживания, количественное определение — методом абсолютной калибровки.

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф «ACQUITY» фирмы «Waters» с быстросканирующим УФ детектором, снабженном дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки

Весы аналитические ВЛА-200

ГОСТ 24104—2001

Весы технические ВЛКТ-500

ГОСТ 24104—2001

Колбы мерные на 10, 25, 50, 100 см³

ГОСТ 1770—74

Микродозаторы Ленпипет переменного объема от 200 до 1000 мм³ и от 1 до 5 см³

Пипетки градуированные

ГОСТ 29227—91

Цилиндры мерные на 50 и 100 см³

ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Ацетонитрил для ВЭЖХ, «В-230НМ» или хч

ТУ 6-09-3534—87

Гексан, хч

ТУ 2631-003-05807999-98

Ацетон, осч

ТУ 6-09-3513—86

Вода бидистиллированная, деионизированная

ГОСТ 6709—79

Азоксистеробин с содержанием основного вещества 99,7 % (Zeneca)

Метаболит азоксистеробина (Z-изомер) с содержанием основного вещества 96,0 % (Zeneca)

Кислота ортофосфорная, хч

ГОСТ 6552—80

Кислота уксусная, ледяная

ГОСТ 61—69

Магний серноокислый безводный, хч

ГОСТ 4523—67

Натрий уксуснокислый, ч

ГОСТ 199—68

Силикагель, Merck 1.09385.1000

Подвижная фаза для ВЭЖХ: смесь ацетонитрила и 0,005 М H₃PO₄ в соотношении 50 : 50

Элюент 1: смесь гексана и ацетона в соотношении 75 : 25 (по объему)

Элюент 2: смесь гексана и ацетона в соотношении 65 : 35 (по объему)

Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанных.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка ACQUITY UPLC BEH

C18 (100 x 2,1) мм, 1,7 мкм (Waters)

Аппарат для встряхивания

Воронки лабораторные В-75-110

ГОСТ 25336—82

Бидистиллятор

Концентрирующие патроны, заполненные силикагелем 60

Пробирки с притёртыми пробками на 10, 20 см³

ГОСТ 25336—82

Фильтры бумажные «красная лента»

ТУ 6.091678—86

Центрифуга ОПн-8УХЛ4.2

ТУ 5.375-4261—76

Шприц медицинский с разъемом Льюера

ГОСТ 22090

Допускается использование другого вспомогательного оборудования с техническими характеристиками не хуже указанных.

4. Требования безопасности

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

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

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

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом высокоэффек-

тивной жидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

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

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа колонку (Acquity ВЕН С18) кондиционируют в потоке подвижной фазы ($0,1—0,2$ см³/мин) до стабилизации нулевой линии.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. *0,005 М раствор ортофосфорной кислоты:* $0,5 \pm 0,01$ г 98 % ортофосфорной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 дм³, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки.

7.2.2. *Для приготовления подвижной фазы* смешивают ацетонитрил с 0,005 М раствором ортофосфорной кислоты в соотношении 50 : 50 по объёму, используя мерные цилиндры.

7.2.3. *Приготовление элюента 1.* В коническую колбу с притертой пробкой помещают 75 см³ гексана и 25 см³ ацетона. Перемешивают. Элюент хранят в вытяжном шкафу и используют свежеприготовленным.

7.2.4. *Приготовление элюента 2.* В коническую колбу с притертой пробкой помещают 65 см³ гексана и 35 см³ ацетона. Перемешивают. Элюент хранят в вытяжном шкафу и используют свежеприготовленным.

7.3. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.3.1. *Основной раствор с концентрациями изомеров по $0,5$ мг/см³:* точные навески азоксистробина и его метаболита ($50 \pm 0,5$ мг) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом.

Градуировочные растворы с концентрациями по каждому аналиту 0,02, 0,05, 0,1, 0,15 и 0,2 мкг/см³ готовят методом последовательного

разбавления по объему, используя раствор подвижной фазы (смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 50 : 50).

7.3.2. *Раствор № 1 с концентрациями изомеров по 0,2 мкг/см³*: в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 1 см³ основного раствора и доводят до метки подвижной фазой (5 мкг/см³). 4,0 см³ полученного раствора переносят пипеткой в другую мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем вновь доводят до метки подвижной фазой (0,2 мкг/см³).

7.3.3. *Раствор № 2 с концентрациями изомеров по 0,15 мкг/см³*: в мерную колбу вместимостью 10 см³ вносят пипеткой 7,5 см³ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.4. *Раствор № 3 с концентрациями изомеров по 0,1 мкг/см³*: в мерную колбу вместимостью 10 см³ вносят пипеткой 5 см³ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.5. *Раствор № 4 с концентрациями изомеров по 0,05 мкг/см³*: в мерную колбу вместимостью 10 см³ вносят пипеткой 2,5 см³ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.6. *Раствор № 5 с концентрациями изомеров по 0,02 мкг/см³*: в мерную колбу вместимостью 10 см³ вносят пипеткой 1 см³ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 1 месяца, градуировочные растворы – в течение суток.

При изучении полноты определения изомеров азоксистробина в семенах, зеленой массе и масле рапса используют ацетонитрильные растворы вещества. Например, раствор внесения с концентрацией изомеров азоксистробина по 0,1 мкг/см³ готовят из основного раствора с концентрацией изомеров азоксистробина по 0,5 мг/см³ методом последовательного разбавления по объему ацетонитрилом аналогично п. 7.3.4.

7.4.1. Построение градуировочного графика

Для установления градуировочной характеристики (площадь пика – концентрация изомеров азоксистробина в растворе) в хроматограф вводят по 10 мм³ градуировочных растворов (не менее 3-х параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4-х точек по диапазону измеряемых концентраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации азоксистробина в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (К) 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:

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

C – аттестованное значение массовой концентрации азоксистрибина в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации азоксистрибина в градуировочном растворе;

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

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб семян рапса для анализа проводят в соответствии с ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб». Семена хранят при комнатной температуре в полотняных мешочках, перед анализом доводят до стандартной влажности и измельчают. Растительное масло хранят в холодильнике при температуре 0—4 °С в герметично закрытой стеклянной таре в течение 6 месяцев.

9. Проведение определения

9.1. Определение азоксистрибина и его метаболита в семенах и зеленой массе рапса

(10 ± 0,01) г семян рапса или измельченной зеленой массы помещают в тefлоновую центрифужную пробирку вместимостью 50 см³, прибавляют 10 см³ воды, 10 см³ ацетонитрила, 0,1 см³ ледяной уксусной кислоты, 4 г безводного магния серноокислого и 1 г натрия уксуснокислого. Пробирку плотно закрывают пробкой, встряхивают на аппарате в течение 15 мин и центрифугируют при скорости 8 000 об/мин в течение 10 мин. Супернатант декантируют и количественно переносят в другую тefлоновую центрифужную пробирку. Если супернатант декантировать не удастся, то массу фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр «красная лента». Измеряют объем супернатанта или фильтрата и прибавляют к нему силикагель и безводный магний из расчета 50 мг

силикагеля, 150 мг магния сернокислого на 1 см³ супернатанта. При работе с образцами зеленой массы к супернатанту также прибавляют активированный уголь из расчета 7,5 мг на 1 см³ супернатанта. Пробирку плотно закрывают пробкой, встряхивают на аппарате 15 мин и центрифугируют при скорости 8 000 об/мин в течение 10 мин. Количественно отбирают с помощью шприца верхний ацетонитрильный слой, переносят его в мерную колбу вместимостью 10 см³ и доводят объем до метки водой 10 мм³ полученного раствора вводят в хроматограф.

9.2. Определение азоксистробина и его метаболита в масле рапса

10 г масла растворяют в 50 см³ гексана и пропускают через патрон, заполненный силикагелем 60 и предварительно откондиционированный 2,5 см³ гексана. Промывают последовательно 25 см³ гексана и 2 см³ элюента 1. Фильтрат и промывку отбрасывают. Азоксистробин элюируют 4 см³ элюента 2. Элюат упаривают досуха на ротационном испарителе (40 °С). Остаток растворяют в 10 см³ смеси ацетонитрил:вода в соотношении 8 : 2, переносят в центрифужную пробирку и прибавляют 0,1 см³ ледяной уксусной кислоты, 4 г безводного магния сернокислого и 1 г натрия уксуснокислого. Дальнейшую обработку проводят так, как это описано для семян в п. 9.1.

9.3. Условия хроматографирования

Ультразффективный жидкостной хроматограф «ACQUITY» фирмы Waters с быстросканирующим УФ детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка ACQUITY UPLC VEN C18 (2,1 x 100) мм, 1,7 мкм (Waters). Температура колонки 30 ± 1 °С. Подвижная фаза: смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 50 : 50. Скорость потока элюента: 0,2 см³/мин. Рабочая длина волны УФ-детектора 245 нм. Объем вводимой пробы 10 мм³.

Время удерживания Z-азоксистробина (метаболита) 3,9 ± 0,1 мин.

Время удерживания E-азоксистробина 4,9 ± 0,1 мин.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в интервале концентраций 0,02—0,2 мкг/см³.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание E-азоксистробина в семенах, зеленой массе и масле рапса (X, мг/кг), вычисляют по формуле:

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

При проявлении на хроматограмме пика Z-азоксиробина (метаболита) его содержание в пробе рассчитывают по этой же формуле. Общее содержание азоксиробина суммируют.

S_x – площадь пика азоксиробина или его метаболита на хроматограмме испытуемого образца, мм² (AU);

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

V – объём пробы, подготовленной для хроматографического анализа, см³;

P – навеска анализируемого образца, г;

f – полнота извлечения азоксиробина, приведенная в табл. 2, (%).

Содержание остаточных количеств азоксиробина или его метаболита в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор азоксиробина с концентрацией 0,2 мкг/см³, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости(1):

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

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

r – значение предела повторяемости ($r = 2,8\sigma$).

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot X / 100,$$

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 0,01 мг/кг*, где *–0,01 мг/кг – предел обнаружения азоксистробина или его метаболита в семенах, зеленой массе или масле рапса).

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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

13.2. Плановый внутри-лабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки C_{∂} должна удовлетворять условию:

$$C_{\partial} = \Delta_{л, X} + \Delta_{л, X'},$$

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:

$$\Delta_{л} = \pm 0,84 \Delta$$

где Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \delta \cdot X / 100,$$

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

Результат контроля процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = X' - X - C_{\partial},$$

где X' , X , C_d – 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:

$$K = \sqrt{\Delta_{л, X'}^2 + \Delta_{л, X}^2} \quad (1)$$

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 к их устранению.

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

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

14. Разработчики

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