

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточного содержания
пестицидов в воде, почве и
сельскохозяйственных культурах**

**Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2913—11; 4.1.2914—11;
4.1.2920—4.1.2922—11; 4.1.2937—11**

ББК 51.21+51.23

О60

О60 **Определение** остаточного содержания пестицидов в воде, почве и сельскохозяйственных культурах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—88 с.

1. Разработаны Всероссийским научно-исследовательским институтом фитопатологии.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 2.06.2011 № 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 12 июля 2011 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

Редактор Н. Е. Аكوпова

Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 07.02.12

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 5,5

Заказ 5

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2012

© Федеральный центр гигиены и
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Методика измерений остаточного содержания флуопирама в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2913—11.....	4
Методика измерений остаточного содержания дифлюфеникана в воде, почве, зерне и соломе хлебных злаков методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2914—11.....	18
Методика измерений остаточного содержания флуоксастробина в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2920—11.....	32
Методика измерений остаточного содержания клотианидина в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2921—11.....	48
Определение остаточных количеств тefлутрина в луке репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2922—11.....	61
Методика измерений остаточного содержания тиаклоприда в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2937—11.....	75

УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

12 июля 2011 г.

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Методика измерений остаточного содержания
дифлюфеникана в воде, почве, зерне и соломе
хлебных злаков методом капиллярной
газожидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.2914—11**

Введение

Дифлюфеникан – контактный персистентный гербицид из класса пиридинкарбоксамидов. Механизм действия связан с подавлением биосинтеза каротиноидов. Эффективен в борьбе с прорастающими широколиственными и злаковыми сорными растениями, включая виды подмаренника, вероники и фиалки, в посевах озимой пшеницы, ячменя и люпина. Применяется до всходов или сразу же после появления всходов культурных растений.

Проходит регистрационные испытания в Российской Федерации в качестве гербицида в составе смесевых препаратов на посевах зерновых колосовых культур с нормой расхода до 180 г д.в./га.

1. Общие положения

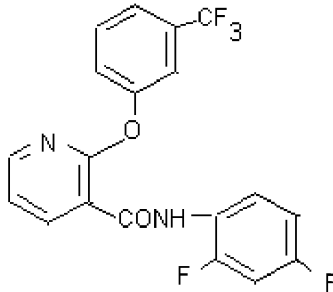
Свидетельство о метрологической аттестации от 11.01.2011 № 01.00225/1—11.

Настоящий документ устанавливает процедуру измерений массовой концентрации дифлюфеникана в воде в диапазоне 0,0001—0,0010 мг/дм³, массовой доли дифлюфеникана в почве и зерне в диапа-

зоне 0,01—0,10 мг/кг, в соломе в диапазоне 0,05—0,50 мг/кг методом капиллярной газожидкостной хроматографии.

Название вещества по ИСО: Дифлюфеникан.

Название вещества по ИЮПАК: 2',4'-дифтор-2-(α,α,α -трифтор-*m*-толилокси)никотинанилид.



$C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$.

Мол. масса: 394,3.

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления 159—161 °С. Давление паров при 25 °С: $4,25 \times 10^{-3}$ мПа. Коэффициент распределения *n*-октанол/вода: $K_{OW} \log P = 4,9$. Растворимость (г/дм³) при 25 °С: вода – < 0,00005, ацетон и диметилформамид – 100, ксилол – 20, циклогексан – 10.

Вещество устойчиво к фотолизу и гидролизу в кислых, нейтральных и щелочных условиях.

В биологически активных почвах в аэробных условиях дифлюфеникан разлагается медленно (значение DT₅₀ колеблется от 86 до 282 дней).

2. Метрологические характеристики

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

Таблица 1

Анализируемый объект	Диапазон измерений содержания дифлюфеникана, мг/дм ³ , мг/кг	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, % при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости, r , %, $P = 0,95$, $n = 2$	Критическая разность для результатов анализа, полученных в двух лабораториях, $CD_{0,95}$, % ($n_1 = n_2 = 2$)
Вода	От 0,00010 до 0,0005 вкл.	80	21	32	58	78,5
	Св. 0,0005 до 0,0010 вкл.	55	12	18	33	44
Почва	От 0,010 до 0,05 вкл.	60	15	22	42	53
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	45	9	18	25	47
Зерно	От 0,010 до 0,05 вкл.	50	12	18	33	44
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	30	8	12	22	29
Солома	От 0,05 до 0,10 вкл.	50	12	18	33	44
	Св. 0,10 до 0,5 вкл.	40	9	14	25	35

3. Метод измерений

Метод основан на экстракции дифлюфеникана из воды смесью гексан–этилацетат (1 : 1, по объему), из почвы, зерна и соломы водным ацетоном, очистке экстрактов, содержащих дифлюфеникан, от коэкстрактивных компонентов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, с последующим измерением содержания дифлюфеникана в очищенных экстрактах методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) при программировании температуры с электрозахватным детектором (ЭЗД) и обработкой хроматограмм методом абсолютной градуировки.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ЭЗД (СКБ «Хроматэк», Россия) (номер Госреестра № 14516—95)	
Весы аналитические Sartorius 6110 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и пределом допустимой погрешности 0,0001 г	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные Metler P-160 с наибольшим пределом взвешивания до 160 г и пределом допустимой погрешности 0,005 г	ГОСТ 24104—2001
Набор гирь	ГОСТ 7328—2001
Колбы мерные вместимостью 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
Цилиндры мерные 1-25; 1-50; 1-100; 1-500; 1-1000	ГОСТ 1770—74
Микрошприц МШ-1Ф	ТУ 64-1-2850

4.2. Реактивы

Дифлюфеникан (CAS 83164-33-4) с содержанием основного вещества не менее 99,1 %, аналитический стандарт (Байер, Германия)	
Ацетон, квалификации чда	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная или деионизированная	ГОСТ 6709—79
н-Гексан, квалификации хч	ТУ 6-09-3375—78
Калий углекислый, квалификации хч	ГОСТ 4221—76
Калия перманганат, квалификации хч	ГОСТ 20490—75
Кальция хлорид, квалификации хч	ГОСТ 4161—77
Кислота серная, квалификации хч	ГОСТ 4204—77
Натрий углекислый, квалификации хч	ГОСТ 83—63
Натрий серно-кислый, безводный, квалификации хч	ГОСТ 4166—76
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), ч	ГОСТ 22300—76

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Азот газообразный (баллон), квалификации осч	ГОСТ 9293—74
Аппарат для встряхивания проб АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Ванна ультразвуковая, модель D-50, фирма Branson Instr. Co. (США)	
Дистиллятор Cyclon III, модель 4 BD (Fistream, Великобритания)	
Установка Elgastat В 114 с патроном Elgacan В 114 для получения деионизированной воды (Elga, Великобритания)	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 100 и 250 см ³	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные вместимостью 250 см ³	ГОСТ 9737—93
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10 и 100 см ³	ГОСТ 9737—93
Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая ZB-5 (типа SE-52), длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,5 мкм, фирма «Phenomenex» (США) или аналогичная	
Мельница лабораторная электрическая	ТУ 46-22-236—84
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi (Швейцария)	ТУ 25-11-917—76
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 «красная лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками, аналогичными приведенным в разделе 4.

5. Требования безопасности

5.1. 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.

5.2. 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—90.

5.3. При выполнении измерений с использованием хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5.4. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.51313—03 и 2.2.5.2308—07.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, 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.

7. Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

7.1. Условия приготовления растворов и подготовки проб к анализу

- температура воздуха $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление 84—106 кПа;
- относительная влажность воздуха не более 80 %.

7.2. Условия хроматографического анализа

- Температура термостата испарителя $270 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Температура детектора $300 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Режим программирования температуры колонки:
 - начальная температура $150 \text{ }^\circ\text{C}$;
 - изотермический режим при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ – 2 мин;
 - скорость подъема температуры:
 - в диапазоне от 150 до $260 \text{ }^\circ\text{C}$ – $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$;
 - в диапазоне от 260 до $270 \text{ }^\circ\text{C}$ – $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$;
 - изотермический режим при $270 \text{ }^\circ\text{C}$ – 6 мин;
 - скорость подъема температуры
 - в диапазоне от 270 до $280 \text{ }^\circ\text{C}$ – $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$;
 - изотермический режим при $280 \text{ }^\circ\text{C}$ – 5 мин.

Расход газов:

- газа-носителя (азот) 2,4 см³/мин;
- поддувочного газа через детектор 25 см³/мин.

Деление потока: 1 : 4.

Объем вводимой пробы: 1 мм³.

Время удерживания дифлюфеникана: (10,2 ± 0,2) мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,002—0,040 нг.

8. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики.

8.1. Очистка органических растворителей

8.1.1. 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.

8.1.2. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5 %-м водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют. Срок хранения – 1 неделя.

8.1.3. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 дм³ ацетона 10 г KMnO₄ и 2 г K₂CO₃). Срок хранения – 1 неделя.

8.2. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки

Капиллярную кварцевую колонку ZB-5 (типа SE-52) устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют при температуре 280 °С и скорости газа-носителя 2 см³/мин в течение 8—10 ч.

8.3. Подготовка градуировочных растворов

8.3.1. Исходный градуировочный раствор дифлюфеникана с массовой концентрацией 100 мкг/см³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают (0,0100 ± 0,0001) г дифлюфеникана, растворяют в 40 см³ этилацетата, доводят объем раствора этилацетатом до метки, тщательно перемешивают.

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

8.3.2. Градуировочный раствор дифлюфеникана с массовой концентрацией 1 мкг/см³ (раствор № 1)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1,0 см³ исходного градуировочного раствора дифлюфеникана с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 8.3.1), разбавляют этилацетатом до метки. Этот раствор используют для приготовления градуировочных растворов № 2—5.

Градуировочный раствор № 1 дифлюфеникана хранят при температуре не выше минус 18 °С в течение месяца.

8.3.3. Градуировочные растворы дифлюфеникана с массовой концентрацией 0,002—0,02 мкг/см³ (растворы № 2—5)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 0,2; 0,4; 1,0 и 2,0 см³ градуировочного раствора № 1 дифлюфеникана с концентрацией 1,0 мкг/см³ (п. 8.3.2), доводят объем раствора до метки смесью гексан-этилацетат (1 : 1, по объему), тщательно перемешивают, получают градуировочные растворы № 2—5 с массовой концентрацией дифлюфеникана 0,002; 0,004; 0,01 и 0,02 мкг/см³ соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

8.4. Градуировка хроматографа

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от массовой концентрации дифлюфеникана в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 градуировочным растворам (п. 8.3.3).

В инжектор хроматографа вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора (п. 8.3.3) и анализируют при условиях хроматографирования по п. 7.2. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предела повторяемости *r*.

По полученным данным строят градуировочную характеристику.

8.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировки проводят не реже 1 раза в три месяца, а также при смене реактивов или изменении условий анализа.

Для контроля стабильности используют вновь приготовленные градуировочные растворы с массовой концентрацией исследуемого вещества в начале, середине и в конце диапазона измерений, которые анализируют в точном соответствии с методикой.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого контрольного образца выполняется условие (1)

$$\frac{|S_{e_{ci}} - S_{\bar{a}}|}{S_{\bar{a}}} \cdot 100 \leq \hat{E}_{\bar{a}}, \text{ где} \quad (1)$$

$S_{\text{изм}}$, S_{cp} – значение площади пика дифлюфеникана в образце для контроля, измеренное и найденное по градуировочной характеристике соответственно, усл. ед.;

K_{cp} – норматив контроля, $K_{cp} = 0,5 \cdot \delta$, где

$\pm \delta$ – границы относительной погрешности, % (табл. 1).

Если условие стабильности не выполняется только для одного образца, то повторно анализируют этот образец для исключения результата, содержащего грубую ошибку.

Если градуировка нестабильна, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировки прибор градуируют заново.

9. Отбор, подготовка 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 Р.51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», 17.4.3.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», 28168—89 «Почвы. Отбор проб», 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», Р.50436—92 «Зерновые. Отбор проб зерна», 27262—87 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб».

Пробы воды анализируют в день отбора или замораживают и хранят в полиэтиленовой таре при температуре минус 18 °С не более 2 недель.

Образцы почвы подсушивают на воздухе в темноте, помещают в герметичную полиэтиленовую тару и хранят в холодильнике при темпе-

ратуре 4—6 °С не более 4 недель. Для длительного хранения образцы почвы замораживают и хранят при температуре минус 18 °С.

Пробы зерна и соломы подсушивают до стандартной влажности (в соответствии с ГОСТ 10852—86) и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

9.1. Экстракция

9.1.1. *Вода.* В делительную воронку вместимостью 250 см³ помещают 100 см³ отфильтрованной воды, добавляют 30 см³ смеси гексан—этилацетат (1 : 1, по объему) и воронку интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз верхний органический слой отделяют и фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу. Водную фазу экстрагируют указанной выше смесью еще дважды порциями по 20 см³. Объединенную органическую фракцию упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см³ смеси гексан—этилацетат (1 : 1, по объему), раствор помещают в ультразвуковую ванну на 1 мин и анализируют на содержание дифлюфеникана по п. 10.

9.1.2. *Почва.* Образец воздушно-сухой почвы массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см³, добавляют 100 см³ смеси ацетон—вода (8 : 2, по объему), перемешивают и колбу помещают на встряхиватель на 40 мин. Суспензию фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена вместимостью 250 см³. Почву повторно экстрагируют 50 см³ смеси ацетон—вода (8 : 2, по объему) в течение 30 мин при встряхивании и фильтруют. Измеряют объем объединенного экстракта и $\frac{1}{10}$ его часть, эквивалентную 2 г образца, переносят в круглодонную колбу вместимостью 100 см³, куда приливают 25 см³ дистиллированной воды. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.1.3. *Зерно, солома.* Образец размолотого зерна (10 г) или соломы (5 г) помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ дистиллированной воды и спустя 10 мин 80 см³ ацетона. Суспензию перемешивают в течение 40 мин на аппарате для встряхивания и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена вместимостью 250 см³. Осадок на фильтре промывают 50 см³ смеси ацетон—вода (8 : 2, по объему). Экстракт и промывную жидкость переносят в химический стакан, перемешивают, измеряют объем раствора и $\frac{1}{10}$ его часть, эквивалентную 1 г зерна или 0,5 г соломы, переносят в круглодонную колбу, куда приливают 25 см³ дистиллированной воды. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Отобранные аликвоты экстрактов почвы, зерна и соломы, полученные по пп. 9.1.2 и 9.1.3 и помещенные в круглодонные колбы, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка (не менее 20 см³) при температуре не выше 40 °С. Водный остаток переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³, приливают 30 см³ смеси гексан–этилацетат (1 : 1, по объему) и содержимое интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 см³. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 см³ смеси гексан–этилацетат (1 : 1, по объему). Объединенную органическую фракцию упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Остаток экстракта почвы растворяют в 10 см³, экстракта зерна в 5 см³, экстракта соломы в 12,5 см³ смеси гексан–этилацетат (1 : 1, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и растворы анализируют на содержание дифлюофеникана по п. 10.

Полнота извлечения дифлюофеникана при проведении всех операций подготовки пробы не менее 89 % для образцов почвы, зерна и соломы и не менее 95 % для образцов воды.

10. Выполнение измерений

10.1. В инжектор хроматографа вводят 1 мм³ очищенного экстракта анализируемой пробы (пп. 9.1, 9.2), анализируют при условиях (п. 7.2) и регистрируют хроматограмму. Каждый экстракт хроматографируют дважды.

10.2. Для каждого образца воды, почвы, зерна и соломы повторяют операции по пп. 9.1, 9.2, 10.1.

11. Обработка результатов измерений

11.1. Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Альтернативная обработка результатов.

По градуировочной характеристике находят значение массовой концентрации дифлюофеникана в экстрактах, C , мкг/см³.

Массовую концентрацию дифлюофеникана X (мг/дм³) в образцах воды рассчитывают по формуле (2)

$$X = \frac{\tilde{N} \cdot V_{\text{экстр}} \cdot \delta}{0,95 \cdot V_{\text{проба}}} \quad (2)$$

Массовую долю дифлорфеникана X (мг/кг) в образцах почвы, зерна и соломы рассчитывают по формуле (3)

$$X = \frac{\tilde{N} \cdot V_{\text{экстр}} \cdot \delta}{0,89 \cdot m}, \text{ где} \quad (3)$$

C – значение массовой концентрации дифлорфеникана в экстракте, мг/см³;

$V_{\text{экстр}}$ – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

m – масса анализируемой части образца, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки и последующего хроматографического определения, г;

$V_{\text{воды}}$ – объем анализируемой части образца воды, взятой на экстракцию, см³;

0,89 и 0,95 – коэффициент извлечения дифлорфеникана, учитывающий все процедуры подготовки пробы.

11.2. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (4)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r, \text{ где} \quad (4)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений массовой концентрации (доли) дифлорфеникана, мг/дм³ (мг/кг);

r – значение предела повторяемости, % (табл. 1).

Если условие (4) не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.3. Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}, \text{ при } P = 0,95, \text{ где}$$

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми по п. 11.2, мг/дм³ (мг/кг);

$\pm \delta$ – границы относительной погрешности измерений, % (табл. 1).

В случае, если полученный результат измерений ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале:

«массовая концентрация дифлюфеникана в воде менее 0,0001 мг/дм³ (более 0,0010 мг/дм³)»;

«массовая доля дифлюфеникана в почве менее 0,01 мг/кг (более 0,10 мг/кг)»;

«массовая доля дифлюфеникана в зерне менее 0,01 мг/кг (более 0,10 мг/кг)»;

«массовая доля дифлюфеникана в соломе менее 0,05 мг/кг (более 0,50 мг/кг)».

Экстракты, при хроматографировании которых получают аналитический сигнал дифлюфеникана, превышающий аналитический сигнал, получаемый при хроматографировании градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,02 мкг/см³, разбавляют и анализируют в соответствии с данной методикой.

12. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

12.1. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

12.2. Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение.

12.3. Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле (5)

$$\frac{2 \cdot |C_{\text{сп1}} - \tilde{N}_{\text{сп2}}| \cdot 100}{(\tilde{N}_{\text{сп1}} + \tilde{N}_{\text{сп2}})} \leq CD_{0,95}, \text{ где} \quad (5)$$

$C_{\text{сп1}}, C_{\text{сп2}}$ – средние значения массовой концентрации (доли), полученные в первой и второй лабораториях, мг/дм³ (мг/кг);

$CD_{0,95}$ – значение критической разности, % (табл. 1).

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднесрифметическое значение. Если критическая разность превышена, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (5.3.3).

При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (5.3.4).

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 («Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»), используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по п. 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 и показателя правильности по п. 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

14. Разработчики

Разработаны Всероссийским научно-исследовательским институтом фитопатологии (Дубовая Л. В., Макеев А. М.).