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

орифет орфо

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. Акопова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 07.02.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 5,5
Тираж 200 экз. 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 тефлутрина 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 тиаклоприда в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2937—11

Введение

Тиаклоприд – инсектицид нервно-паралитического действия, эффективно уничтожает тлю, цветоеда, минеров, трипсов, плодожорку, колорадского жука на хлопчатнике, табаке, картофеле, рисе, овощных культурах, цитрусовых, косточковых и семечковых плодовых в течение вегетационного периода.

Применяется в России в качестве инсектицида для обработки яблоневых садов при норме расхода до 200 г д.в./га и одно- двукратной обработке за сезон.

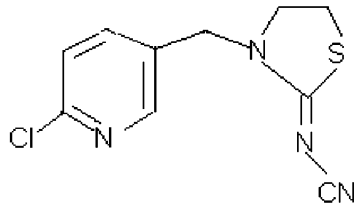
1. Общие положения

Свидетельство о метрологической аттестации от 14.12.2010 № 01.00225/79—10.

Настоящий документ устанавливает процедуру измерений массовой доли тиаклоприда в клубнях картофеля в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Название вещества по ИСО: Тиаклоприд.

Название вещества по ИЮПАК: (Z)-3-(6-хлор-3-пиридилметил)-1,3-тиазолидин-2-илиденцианамид.



$C_{10}H_9ClN_4S$.

Мол. масса: 252,7.

Кристаллическое вещество желтоватого цвета без запаха. Температура плавления: 136 °С. Давление паров при 20 °С: 3×10^{-7} мПа. Коэффициент распределения н-октанол–вода: K_{ow} log P = 1,25. Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: ацетон – 64, ацетонитрил – 52, дихлорметан – 150, 2-пропанол – 3, гептан – < 0,1, вода – 0,185.

Вещество устойчиво к гидролизу и относительно стабильно на свету (DT_{50} = >100 дней).

Тиаклоприд относительно слабо передвигается по почвенному профилю и достаточно быстро разрушается в почве в аэробных условиях (DT_{50} = 7—21 день).

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

Диапазон измерений массовой доли тиаклоприда в клубнях картофеля (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности), ± δ, % при P = 0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P = 0,95, n = 2	Критическая разность для результатов анализа, полученных в двух лабораториях, $CD_{0,95}$, % ($n_1 = n_2 = 2$)
От 0,010 до 0,05 вкл.	65	12	18	33	44
Св. 0,05 до 0,10 вкл.	50	6	9	17	22

3. Метод измерений

Метод основан на экстракции тиаклоприда из клубней картофеля водным ацетоном, очистке экстракта, содержащего тиаклоприд, от коэкстрактивных компонентов перераспределением их в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонке с силикагелем, с последующим измерением содержания тиаклоприда в очищенном экстракте на жидкостном хроматографе с ультрафиолетовым детектированием и обработкой хроматограмм методом абсолютной градуировки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф Breeze с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирма Waters, США) (номер Госреестра 15311-02)	
Весы аналитические Sartorius 6110 с наибольшим пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,0001 г	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные Metler P-160 с наибольшим пределом взвешивания 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 пришлифованной пробкой П-2-5-0,1	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 1-25; 1-50; 1-100; 1-500; 1-1000	ГОСТ 1770—74
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 100 мм^3, модель Microliter # 1710 (Hamilton, США)	

4.2. Реактивы

Тиаклоприд (CAS 111988-49-9) с содержанием основного вещества не менее 99,7 %, аналитический стандарт (Байер, Германия)	

Ацетон, квалификации чда	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, квалификации хч	ТУ 6-09-3534—87
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
Кислота серная, квалификации хч	ГОСТ 4204—77
Метилен хлористый (дихлорметан), квалификации хч	ГОСТ 12794—80
Натрия гидроксид, квалификации хч	ГОСТ 4328—77
Натрий серно-кислый, безводный, квалификации хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, квалификации хч	ГОСТ 4233—77

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

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 (Fistreem, Великобритания)	
Установка Elgastat B 114 с патроном Elgacan B 114 для получения деионизированной воды (Elga, Великобритания)	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 100 $см^3$	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, 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 см и внутренним диаметром 8—10 мм	
Колонка хроматографическая, стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4,6 мм, Symmetry C18 (5 мкм) (Waters Corp.,США)	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель B-169 фирмы Buchi (Швейцария)	ТУ 25-11-917—76

Силикагель 60 (0,063—0,200 мм) для колоночной хроматографии (Мерк, Германия)	
Стаканы химические вместимостью 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Установка для перегонки растворителей с дефлегматором	ГОСТ 9737—93 (ИСО 641-75)
Фильтры бумажные «красная лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Фильтры мембранные, диаметром 47 мм с размером пор 0,45 мкм, фирма Pall Corp. (США)	

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 ± 5) °С;
– атмосферное давление 84—106 кПа;
– относительная влажность воздуха не более 80 %.

7.2. Условия хроматографического анализа

Температура колонки:27 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (с объёмным соотношением компонентов 43 : 57).

Скорость потока элюента: 0,5 $см^3$/мин.

Рабочая длина волны: 242 нм.

Чувствительность детектора: 0,002 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 5 $мм^3$.

Время удерживания тиаклоприда: (6,1 ± 0,2) мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 нг.

8. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с силикагелем.

8.1. Очистка органических растворителей

8.1.1. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания ее в желтый цвет, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

8.1.2. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 $дм^3$ ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

8.1.3. Очистка хлористого метилена

Приготовление раствора гидроксида натрия с массовой долей 2 %

Навеску (2 ± 0,1) г гидроксида натрия в конической колбе растворяют в 40—60 $см^3$ деионизированной воды. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора – 1 месяц.

Хлористый метилен встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем растворитель последовательно промывают водой, раствором гидроксида натрия с массовой долей 2 % и снова водой до нейтральной реакции промывных вод, после чего сушат над поташом и перегоняют.

8.1.4. Очистка силикагеля

Силикагель 60 (0,063—0,2 мм) для колоночной хроматографии встряхивают с двойным объемом очищенного ацетона и затем фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Силикагель на фильтре промывают 1,5-м объемом ацетона, высушивают в вытяжном шкафу при комнатной температуре в течение 5—6 ч и затем активируют при температуре 130° в течение 5 ч.

8.1.5. Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят навеску (50 ± 2) г хлорида натрия, приливают 100 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают в течение 5 мин, полученный раствор фильтруют. Фильтрат является насыщенным раствором хлорида натрия. Срок годности раствора – 1 неделя.

8.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 430 $см^3$ ацетонитрила, 570 $см^3$ деионизированной воды, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр, дегазируют.

8.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Хроматографическую колонку Symmetry C18 устанавливают в термостат хроматографа и стабилизируют при температуре 27 °С и скорости потока подвижной фазой 0,5 $см^3$/мин не менее часа до установления стабильной базовой линии.

8.4. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 8—10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 2 г силикагеля в 20 $см^3$ смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему). Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 0,5 см. Колонку промывают 30 $см^3$ смеси гексан–

ацетон (8 : 2, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

8.5. Определение объема элюента, необходимого для полного вымывания тиаклоприда из колонки с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,1 см^3 градуировочного раствора № 1 тиаклоприда с концентрацией 10 мкг/см^3 в ацетонитриле (п. 8.6.2) и отдувают растворитель током азота. Остаток растворяют в 0,6 см^3 ацетона, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, добавляют 2,4 см^3 гексана, перемешивают и вновь помещают в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку с силикагелем, подготовленную по п. 8.4. Промывают колонку 50 см^3 смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Затем через колонку пропускают 50 см^3 смеси гексан–ацетон (7 : 3, по объему), отбирая последовательно по 5 см^3 элюата. Каждую фракцию упаривают, остатки растворяют в 1 см^3 ацетонитрила, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, вносят 1 см^3 подвижной фазы, подготовленной по п. 8.2, перемешивают и хроматографируют в соответствии с условиями п. 7.2.

По результатам обнаружения тиаклоприда в каждой из фракций определяют объем смеси гексан–ацетон (7 : 3, по объему), необходимый для полного вымывания тиаклоприда из колонки.

8.6. Приготовление градуировочных растворов

8.6.1. Исходный раствор тиаклоприда для градуировки с массовой концентрацией 100 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают (0,0100 ± 0,0001) г тиаклоприда, растворяют в 40—50 см^3 ацетонитрила, доводят объем раствора ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят при температуре минус 18 °С. Срок хранения – не более 2 месяцев.

8.6.2. Градуировочный раствор тиаклоприда с массовой концентрацией 10 мкг/см^3 (раствор № 1)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора тиаклоприда с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 8.6.1), разбавляют ацетонитрилом до метки. Этот раствор используют для приготовления рабочих градуировочных растворов № 2—5.

Градуировочный раствор № 1 тиаклоприда хранят при температуре не выше минус 18 °С. Срок хранения – не более 1 месяца.

8.6.3 Градуировочные растворы тиаклоприда с массовой концентрацией 0,02—0,2 мкг/см^3 (растворы № 2—5)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 0,2; 0,4; 1,0 и 2,0 см^3 градуировочного раствора № 1 тиаклоприда с массовой концентрацией 10 мкг/см^3 (8.6.2), доводят объем до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 8.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией тиаклоприда 0,02; 0,04; 0,1 и 0,2 мкг/см^3, соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед употреблением.

8.7. Градуировка хроматографа

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мкВ · с) от концентрации тиаклоприда в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 5 мм^3 каждого градуировочного раствора (п. 8.6.3) и анализируют при условиях п. 7.2. Осуществляют не менее 3 параллельных определений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предела повторяемости *r*.

8.8. 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)

$$\frac{\left|S_{\text{èçì}} - S_{\text{äõ}}\right|}{S_{\text{äõ}}} \cdot 100 \le \hat{E}_{\text{äõ}}, \text{ где} \qquad (1)$$

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

$K_{гр}$ – норматив контроля, $K_{гр} = 0{,}5 \cdot \delta$, 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, определяемыми ГОСТ 51808—2001 «Картофель свежий продовольственный, реализуемый в розничной торговой сети. ТУ», 7176—85 «Картофель свежий продовольственный, заготовляемый и поставляемый. ТУ», 26832—86 «Картофель свежий для переработки на продукты питания. ТУ» и 6014—68 «Картофель свежий для переработки». ТУ».

Пробы клубней картофеля хранят в полиэтиленовой таре в холодильнике не более 1 дня; для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре минус 18 °С. Перед анализом клубни измельчают ножом или с помощью терки.

9.1. Экстракция тиаклоприда

Образец измельченного растительного материала массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 100 см^3 смеси ацетон–вода (9 : 1, по объему), перемешивают и колбу помещают на встряхиватель на 30 мин. Суспензию фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена вместимостью 250 см^3. Растительный материал повторно экстрагируют 50 см^3 смеси ацетон–вода (9 : 1, по объему) в течение 30 мин при встряхивании, и суспензию фильтруют. Фильтраты переносят в химический стакан, перемешивают, измеряют объем раствора и $^1/_{10}$ его часть, эквивалентную 2 г образца, переносят в круглодонную колбу. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Экстракт, полученный по п. 9.1 и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного

остатка (~1 см^3) при температуре не выше 40 °С. К водному остатку прибавляют 10 см^3 дистиллированной воды, 20 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3. В воронку вносят 25 см^3 хлористого метилена, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 см^3 хлористого метилена. Объединенную органическую фракцию, пропущенную через слой безводного сульфата натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.2, растворяют в 0,6 см^3 ацетона, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, добавляют 2,4 см^3 гексана, перемешивают, вновь помещают в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 8.4. Колбу обмывают 5 см^3 смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему), которые также наносят на колонку. Промывают колонку 40 см^3 смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Тиаклоприд элюируют с колонки 45 см^3 смеси гексан–ацетон (7 : 3, по объему), отбрасывая первые 5 см^3 элюата и собирая последующие 40 см^3 непосредственно в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток экстракта клубней картофеля растворяют в 1 см^3 подвижной фазы для ВЭЖХ, подготовленной по п. 8.2, раствор помещают в ультразвуковую ванну на 1 мин и анализируют на содержание тиаклоприда по п. 10.

Полнота извлечения тиаклоприда при проведении всех операций подготовки пробы не менее 83 %.

10. Выполнение измерений

10.1. В инжектор хроматографа вводят 5 мм^3 очищенного экстракта анализируемой пробы (пп. 9.1—9.3), анализируют при условиях (п. 7.2) и регистрируют хроматограмму. Каждый экстракт хроматографируют дважды.

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

11. Обработка результатов измерений

11.1. Для обработки результатов хроматографического анализа используют программное обеспечение «Breeze».

Альтернативная обработка результатов.

По градуировочной характеристике находят значение массовой концентрации тиаклоприда в экстракте, C, мкг/см^3.

Массовую долю тиаклоприда X, (мг/кг) в образцах клубней картофеля рассчитывают по формуле (2)

$$X = \frac{\tilde{N} \cdot V_{\hat{y}\hat{e}\tilde{n}\grave{o}\,\hat{o}}}{0,83 \cdot m}, \text{ где} \qquad (2)$$

C – значение массовой концентрации тиаклоприда в экстракте, мкг/см^3;

$V_{экстр}$ – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

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

0,83 – коэффициент извлечения тиаклоприда, учитывающий все процедуры подготовки пробы.

11.2. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (3)

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений массовой доли тиаклоприда, мг/кг;

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

Если условие (3) 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:

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

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми по п. 11.2, 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 доля тиаклоприда в клубнях картофеля менее 0,01 мг/кг (более 0,10 мг/кг)*».

Экстракты, при хроматографировании которых получают аналитический сигнал тиаклоприда, превышающий аналитический сигнал, получаемый при хроматографировании градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,2 мкг/см^3, 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 (4)

$$\frac{2\cdot\left|C_{ñò1}-\tilde{N}_{ñò2}\right|\cdot 100}{(\tilde{N}_{ñò1}+\tilde{N}_{ñò2})}\le CD_{0,95}\text{, где} \qquad (4)$$

$C_{ср1}$, $C_{ср2}$ – средние значения массовой концентрации (доли), полученные в первой и второй лабораториях, 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 среднеарифметическое 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 (авторы: Микитюк О. Д., Назарова Т. А., Макеев А. М.).