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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

**Сборник**
**МУК 4.1.2777—4.1.2786—10**

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—179 с.

**© Роспотребнадзор, 2011**
**© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств флуазинама в яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом капиллярной газожидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.2780—10**

1. Разработаны сотрудниками ГНУ Всероссийского НИИ защиты растений (В. И. Долженко, И. А. Цибульская, А. С. Комарова).

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 14.10.2010 № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 24 ноября 2010 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

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
24 ноября 2010 г.
Дата введения: с момента утверждения.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств Пикоксистробина в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур, зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.2779—10**

## Общие положения

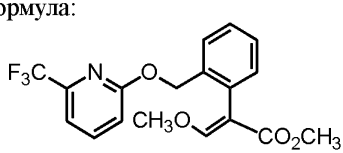
Свидетельство об аттестации методики 0047.22.09.10 от 28.09.2010.

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Пикоксистробина в воде в диапазоне 0,005—0,05 мг/дм$^3$ и в почве в диапазоне 0,1—1,0 мг/кг, а также уровня остаточных количеств в зерне зерновых культур в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, в соломе зерновых культур в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг, в зеленой массе сахарной свеклы в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг и в корнеплодах сахарной свеклы в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИЮПАК:

Метил *(E)*-3-метокси-2-[2-(6-трифторметил-2–пиридилоксиметил) фенил]акрилат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{18}H_{16}F_3NO_4$.

Молекулярная масса: 367,3.

Агрегатное состояние: порошок.

Цвет, запах: от белого до светло-бежевого цвета, без запаха.

Давление паров: $5,5 \times 10^{-3}$ мПа (при 20 °С).

Коэффициент распределения октанол-вода (20 °С): $K_{ow}$ log$P$ = 3,6.

Температура плавления: 75 °С.

Растворимость в воде мг/дм$^3$ (20 °С): 3,1.

Растворимость в органических растворителях (г/дм$^3$, 20 °С): метанол – 96; 1,2-дихлорэтан, ацетон, ксилол, этилацетат – более 250.

Устойчив к гидролизу в диапазоне pH 5—7.

*Краткая токсикологическая характеристика*: Пикоксистробин относится к веществам мало опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 5 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс 2 120 мг/кг), но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 часа) более 2 000 мг/м$^3$). Не вызывает покраснения кожных покровов и глаз кроликов. Не обладает генотоксическим, канцерогенным и тератогенным свойствами.

*Область применения*: Пикоксистробин – фунгицид защитного, ограниченно системного действия, применяется для борьбы с широким спектром заболеваний, вызываемых ложномучнисторосяными и мучнисторосяными грибами.

Предлагается в России в качестве фунгицида в посевах зерновых колосовых культур при норме расхода 120 г д.в./га.

В России для Пикоксистробина установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,04 мг/кг массы человека; ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м$^3$; ОДК в почве – 0,4 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,03 мг/дм$^3$; МДУ в зерне хлебных злаков – 0,2 мг/кг, в корнеплодах сахарной свеклы – 0,05 мг/кг.

## 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 табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

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

Таблица 1

**Метрологические параметры для Пикоксистробина**

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/кг | Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % $P$ = 0,95 | Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r$, % | Предел повторяемости, $r$, % | Предел воспроизводимости, $R$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| Вода | 0,005—0,01 вкл. | 100 | 0,95 | 2,63 | 3,14 |
| | 0,01—0,05 вкл. | 50 | 0,60 | 1,67 | 1,99 |
| Почва | 0,1—1,0 вкл. | 25 | 1,28 | 3,56 | 4,24 |
| Зерно пшеницы | 0,01—0,1 вкл. | 50 | 1,26 | 3,50 | 4,16 |
| Солома пшеницы | 0,05—0,1 вкл. | 50 | 1,07 | 2,97 | 3,54 |
| | 0,1—0,5 вкл. | 25 | 1,46 | 4,05 | 4,82 |
| Корнеплоды сахарной свеклы | 0,01—0,1 вкл. | 50 | 1,24 | 3,44 | 4,10 |
| Зеленая масса сахарной свеклы | 0,02—0,1 вкл. | 50 | 0,81 | 2,24 | 2,67 |
| | 0,1—0,2 вкл. | 25 | 0,61 | 1,70 | 2,02 |

Таблица 2

**Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для Пикоксистробина**

| 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, ±, % |
| Вода | 0,005 | 0,005—0,05 | 94,8 | 1,13 | ± 0,50 |
| Почва | 0,1 | 0,1—1,0 | 80,7 | 2,51 | ± 0,95 |
| Зерно пшеницы | 0,01 | 0,01—0,1 | 73,9 | 0,99 | ± 0,34 |
| Солома пшеницы | 0,05 | 0,05—0,5 | 76,9 | 2,52 | ± 0,91 |
| Зеленая масса сахарной свеклы | 0,02 | 0,02—0,2 | 77,8 | 4,44 | ± 0,45 |
| Корнеплоды сахарной свеклы | 0,01 | 0,01—0,1 | 84,5 | 1,14 | ± 1,62 |

## 2. Метод измерений

Метод основан на определении Пикоксистробина с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового диодно-матричного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами, на колонках с окисью алюминия и концентрирующих патронах Диапак С16.

Идентификация веществ проводится по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором состава подвижной фазы и выбором колонок различной полярности.

## 3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

### *3.1. Средства измерений*

| | |
|---|---|
| Весы аналитические «OHAUS», EP 114 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г, класс точности по ГОСТ 24104—2001 – специальный (I) | |
| Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г «ACCULAB» V600, соответствуют классу точности по ГОСТ 24104—2001 – средний (III) | |
| Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$ | ГОСТ 1770—74 |
| Микрошприц для жидкостной хроматографии, объем 100 $мм^3$, фирма «Hamilton», кат. № 80665 | |
| Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$ | ГОСТ 29227—91 |
| pH-метр/милливольтметр pH-150 0…14 pH; ± 1 999 мВ, номер госрегистрации № 10663 | |
| Хроматограф жидкостной Agilent 1200 LCMS с диодно-матричным детектором G1315B, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и стандартным автосамплером для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему (1 200 Series Autosampler с дозирующим объемом от 0,1 до 100 $мм^3$) | № госрегистрации 16193—06 |

| | |
|---|---|
| Хроматограф жидкостной Waters 515 с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу, номер госрегистрации № 15311-02 | |
| Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$ | ГОСТ 1770—74 |

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Пикоксистробин, CAS 117428-22-5, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,2 %, фирма Dr. Ehreustorfer GmbH, аккредитованная по ИСО-9001-2000 | |
| Алюминий окись для хроматографии, ч | ТУ 6-09-3916—75 |
| Ацетон, осч | ТУ 6-09-3513—86 |
| Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм | ТУ 6-09-2167—84 |
| Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости) | ГОСТ 6709—72 |
| Гелий, очищенный марки «А» | ТУ 51-940—80 |
| n-Гексан, хч | ТУ 6-09-3818—89 |
| Калий марганцовокислый, чда | ГОСТ 20490—75 |
| Кальций хлористый, ч | ТУ 6-09-4711—81 |
| Концентрирующие патроны Диапак Амин и Диапак С 16 (0,6 г), фирма«БиоХимМак СТ» | ТУ 4215-002-05451931—94 |
| Натрий сернокислый, безводный, хч | ГОСТ 4166—76 |
| Натрий хлористый, хч | ГОСТ 4233—77 |

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.3. Вспомогательные устройства и материалы*

| | |
|---|---|
| Алонж прямой с отводом для вакуума (АО-14/23) для работы с концентрирующими патронами Диапак Амин и Диапак С 16 | ГОСТ 25336—82 |
| Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1» | |

| | |
|---|---|
| Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE» | |
| Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4. | |
| Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная | ГОСТ 5556—81 |
| Воронки делительные на 250 $см^3$ | ГОСТ 25336—82 |
| Воронки лабораторные, стеклянные | ГОСТ 25336—82 |
| Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма «Buchi» | |
| Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$ | ГОСТ 25336—82 |
| Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 $см^3$ и 4 000 $см^3$ ТС | ТУ 92-891.029—91 |
| Колонка хроматографическая стальная, длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, Symmetry Shield RP18, зернение 5 мкм, фирма «Waters» | |
| Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport» | |
| Предколонка хроматографическая стальная Simmetry C18, 20 мм × 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters» | |
| Предколонка хроматографическая стальная, Zorbax Eclipse XDB-C8, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма «Agilent» | |
| Сито лабораторное с полотном из латуни или нержавеющей стали с размером ячеек 1 мм | ГОСТ 3826—82 и ГОСТ 6613—86 |
| Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—500 $см^3$ | ГОСТ 25336—82 |
| Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 $см^3$ и приемной конической колбой объемом 1 000 $см^3$ | |
| Фильтры бумажные, «красная лента» | ТУ 6-09-1678—86 |
| Фильтры для очистки растворителей, диаметром 20 мм с отверстиями пор 20 мкм, фирма «Waters» | |

| | |
|---|---|
| Центрифуга MPW-350e с числом оборотов 4 000 об./мин и с набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$ | |
| Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 $см^3$ | ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886—84) |

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

## 4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 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». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

## 5. 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.

## 6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

## 7. Подготовка к выполнению определений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка колонок с окисью алюминия, концентрирующих патронов Диапак Амин и Диапак С 16 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак Амин и Диапак С16, установление градуировочной характеристики.

### *7.1. Подготовка органических растворителей*

#### *7.1.1. Очистка ацетонитрила*

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм$^3$. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 часов. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см$^3$ аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С отбрасывают.

#### *7.1.2. Очистка ацетона*

Ацетон помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см$^3$ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм$^3$.

Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С отбрасывают.

#### *7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды*

Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см$^3$ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм$^3$ и кипятят в течение 6 часов.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С отбрасывают.

### *7.2. Приготовление растворов для проведения анализа*

#### *7.2.1. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ*

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанные ацетонитрил и очищенную воду.

В плоскодонную колбу объемом 1 000 см$^3$ помещают 600 см$^3$ ацетонитрила и 400 см$^3$ очищенной воды. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 см$^3$/мин в течение 5 минут, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 минуту. Готовый раствор подвижной фазы хранят при комнатной температуре не более 7 суток.

*7.2.2. Приготовление градуировочных растворов*

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Пикоксистробина 1,0 мг/см$^3$.

Взвешивают 50 мг Пикоксистробина в мерной колбе объемом 50 см$^3$. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Пикоксистробина 10,0 мкг/см$^3$.

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см$^3$, помещают в мерную колбу объемом 100 см$^3$ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 2 используется для внесения в контрольные образцы и для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Пикоксистробина 1,0 мкг/см$^3$.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см$^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 см$^3$ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 3 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Пикоксистробина 0,5 мкг/см$^3$.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см$^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 см$^3$ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Пикоксистробина 0,2 мкг/см$^3$.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см$^3$, помещают в мерную колбу объемом 50 см$^3$ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией Пикоксистробина 0,1 мкг/см$^3$.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см$^3$, помещают в мерную колбу объемом 100 см$^3$ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 6 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.7. Стандартные растворы с концентрацией Пикоксистробина 5,0; 2,5; 2,0; и 0,4 мкг/см$^3$ для внесения в контрольные образцы.

Методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 5,0; 2,5; 2,0; и 0,4 мкг/см$^3$ и используют эти растворы с целью внесения в контрольные образцы. Стандартные растворы для внесения в контрольные образцы хранится в холодильнике не более 30 суток.

### *7.3. Установление градуировочной характеристики*

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Пикоксистробина в растворе (мкг/см$^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см$^3$.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм$^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 5-ти параллельных измерений.

### *7.4. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Пикоксистробина на ней*

*7.4.1. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта*

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 3 г окиси алюминия с зернением 40/250 меш и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. Непосредственно перед использованием колонку промывают 10 см$^3$ ацетонитрила.

*7.4.2. Проверка хроматографического поведения Пикоксистробина на колонке с окисью алюминия*

В концентратор объемом 100 $см^3$ вносят 1 $см^3$ стандартного раствора Пикоксистробина в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$ и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 10 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходную колбу обмывают еще двумя порциями ацетонитрила объемом по 10 $см^3$ каждая и последовательно вносят их на колонку. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы объемом по 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие Пикоксистробин, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Пикоксистробина на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии окиси алюминия.

***7.5. Подготовка концентрирующих патронов Диапак Амин для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Пикоксистробина на них***

*7.5.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак Амин для очистки экстракта*

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин (1—2 кап./с).

Патрон Диапак Амин устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 $см^3$ смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 9. Элюат отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

*7.5.2. Проверка хроматографического поведения Пикоксистробина на патроне Диапак Амин*

В концентратор объемом 100 $см^3$ вносят 1 $см^3$ стандартного раствора Пикоксистробина в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$ и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона, добавляют 9 $см^3$ гексана, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят раствор на патрон. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходную колбу обмывают еще двумя порциями смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 9 объемом по 10 $см^3$ каждая и последовательно вносят их на патрон. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы объемом по 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие Пикоксистробин, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Пикоксистробина на концентрирующих патронах Диапак Амин проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

### *7.6. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Пикоксистробина на них*

*7.6.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта*

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин (1—2 кап./с).

Патрон Диапак С16 устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 5 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой соотношении 2 : 1, затем 20 $см^3$ воды. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

*7.6.2. Проверка хроматографического поведения Пикоксистробина на концентрирующих патронах Диапак С16*

Из стандартного раствора Пикоксистробина в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/см$^3$, отбирают 1 см$^3$, помещают в концентратор объемом 100 см$^3$ и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см$^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см$^3$ воды, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 см$^3$ ацетонитрила и хроматографируют.

Исходный концентратор обмывают последовательно двумя порциями по 10 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4, затем 10 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 2, затем двумя порциями по 10 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 2 : 1, полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 см$^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 см$^3$ ацетонитрила и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Пикоксистробин, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Пикоксистробина на концентрирующих патронах Диапак С16 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

### *7.7. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии*

Хроматографическую колонку Symmetry Shield RP18 с предколонкой Zorbax Eclipse XDB-C8 или Simmetry C18 устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 см$^3$/мин 3—4 часа.

## 8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051-79 от 21.08.1979, а также в соответствии ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ

17.4.3.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р 50436—92 (ИСО 950—79) «Зерновые. Отбор проб зерна», ГОСТ 27262—87 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб» и ГОСТ Р 52647—2006 «Свекла сахарная. ТУ».

Пробы воды хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С; пробы почвы – в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре –18 °С.

Отобранные пробы зерна и соломы подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

Для длительного хранения пробы почвы подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в темной таре в течение года. Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Пробы зеленой массы и корнеплодов сахарной свеклы хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С в течение суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранятся в морозильной камере при температуре –18 °С.

## 9. Подготовка проб и выполнение измерений

### *9.1. Вода*

#### *9.1.1. Экстракция*

Пробу воды объемом 100 см$^3$ помещают в делительную воронку объемом 250 см$^3$, прибавляют туда 5 г хлористого натрия и перемешивают до полного растворения соли. Пикоксистробин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 см$^3$, встряхивая каждый раз делительную воронку 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) объединяют в концентраторе объемом 250 см$^3$, собирая его через слой безводного сульфата натрия. Экстракт выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

#### *9.1.2.Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия*

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 10 см$^3$ ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на заранее подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см$^3$.

Исходную колбу обмывают 10 см$^3$ ацетонитрила и вносят на колонку. Элюаты объединяют в концентраторе и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 5 см$^3$ ацетонитрила и 20 мм$^3$ пробы вводят в хроматограф.

### *9.2. Почва*

#### *9.2.1. Экстракция*

Пробу почвы весом 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 см$^3$, прибавляют туда 10 см$^3$ воды и выдерживают 10 минут при комнатной температуре. Пикоксистробин экстрагируют 75 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 9 : 1 в течение 10 минут на аппарате для встряхивания. Затем пробу центрифугируют в течение 5 минут при скорости 4 000 оборотов в минуту. Супернатант фильтруют в коническую колбу объемом 250 см$^3$ с 5 г хлорида натрия через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 75 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 9 : 1 и помещая каждый раз на 10 минут на аппарат для встряхивания. Пробы центрифугируют, фильтруют, экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 см$^3$ с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре.

Объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку объемом 250 см$^3$ (не растворившуюся соль оставляют в колбе), оставляют до полного разделения слоев и нижний (водный) слой отбрасывают. Верхний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см$^3$ и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

#### *9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей*

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.2.1, прибавляют 5 см$^3$ ацетона, тщательно обмывая стенки колбы, затем прибавляют 100 см$^3$ дистиллированной воды, 5 г хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 см$^3$.

Пикоксистробин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 см$^3$, каждый раз встряхивая делительную воронку по 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают в коническую колбу объемом 250 см$^3$ через слой безводного сульфата натрия.

Затем гексановый экстракт переносят в чистую делительную воронку объемом 250 см$^3$ и экстрагируют Пикоксистробин тремя порциями ацетонитрила объемом по 30 см$^3$, каждый раз встряхивая делительную воронку по 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний (ацетонитрильный) слой собирают в концентратор объемом 250 см$^3$ через слой безводного сульфата натрия и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

*9.2.3. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С16*

Сухой остаток растворяют в 10 см$^3$ ацетонитрила и очищают на колонке с окисью алюминия, как указано в п. 9.1.2. Элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С и подвергают дальнейшей очистке на концентрирующих патронах Диапак С16.

Сухой остаток растворяют в 1 см$^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см$^3$ воды, перемешивают и вносят на подготовленный патрон. Элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают последовательно 10 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4, затем 10 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 2. Растворы наносят на патрон и элюаты также отбрасывают. Пикоксистробин элюируют 20 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 2 : 1. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см$^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 10 см$^3$ ацетонитрила и 20 мм$^3$ пробы вводят в хроматограф.

### *9.3. Зерно пшеницы*

*9.3.1. Экстракция*

Образец измельченного зерна пшеницы массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см$^3$, прибавляют 10 см$^3$ дистиллированной воды, 40 см$^3$ ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 см$^3$ с 5 г хлорида натрия через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 40 см$^3$ ацетонитрила и помещая на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе

объемом 250 см$^3$ с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку (не растворившуюся соль оставляют в колбе) объемом 250 см$^3$, оставляют до полного разделения слоев в делительной воронке. Нижний водный слой отбрасывают, а верхний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см$^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2. *Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей* и п. 9.2.3 *Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С16.*

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 см$^3$ ацетонитрила и 20 мм$^3$ пробы вводят в хроматограф.

### *9.4. Солома пшеницы*

#### *9.4.1.Экстракция*

Образец измельченной соломы пшеницы массой 5 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см$^3$, прибавляют 10 см$^3$ ацетонитрила и оставляют при комнатной температуре на 10 минут. Пикоксистробин экстрагируют 75 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 9 : 1, помещая на 5 минут в ультразвуковую ванну. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 см$^3$ с 5 г хлорида натрия через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 75 см$^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 9 : 1 и помещая каждый раз на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 см$^3$ с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку объемом 250 см$^3$ (не растворившуюся соль оставляют в колбе), оставляют до полного разделения слоев и нижний водный слой отбрасывают. Верхний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см$^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2 *Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей* и

п. 9.2.3 *Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С16.*

После очистки элюат упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 см$^3$ ацетонитрила и 20 мм$^3$ пробы вводят в хроматограф.

### *9.5. Корнеплоды сахарной свеклы*

#### *9.5.1. Экстракция*

Образец измельченных корнеплодов сахарной свеклы массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см$^3$, приливают туда 40 см$^3$ ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 10 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 см$^3$ с 5 г хлорида натрия через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 40 см$^3$ ацетонитрила и помещая на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 10 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 см$^3$ с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку (не растворившуюся соль оставляют в колбе) объемом 250 см$^3$, оставляют до полного разделения слоев в делительной воронке. Нижний водный слой отбрасывают, а верхний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см$^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2 *Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей* и п. 9.1.2 *Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия.*

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 см$^3$ ацетонитрила и 20 мм$^3$ пробы вводят в хроматограф.

### *9.6. Зелёная масса сахарной свеклы*

#### *9.6.1. Экстракция*

Образец измельченной зеленой массы сахарной свеклы массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см$^3$, приливают туда 50 см$^3$ ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 10 минут на аппарат для встряхивания проб.

Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 $см^3$ с 5 г хлорида натрия через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 $см^3$ ацетонитрила и помещая на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 10 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 $см^3$ с 5 г хлорида натрия, перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре.

Затем объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку (не растворившуюся соль оставляют в колбе) объемом 250 $см^3$, оставляют до полного разделения слоев в делительной воронке. Нижний водный слой отбрасывают, а верхний ацетонитрильный слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2 *Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей* и п. 9.2.3 *Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С16.*

При недостаточной степени очистки пробу очищают на концентрирующих патронах Диапак Амин.

*9.6.2.Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак Амин*

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 $см^3$ ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 $см^3$ гексана, перемешивают и вносят на подготовленный патрон. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$. Исходную колбу обмывают 10 $см^3$ смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 9 и вносят на патрон. Элюаты объединяют в концентраторе и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

### *9.7. Условия хроматографирования*

9.7.1. Хроматограф жидкостной Agilent 1200 LCMS с диодно-матричным детектором G1315B с изменяемой длиной волны, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и стандартным автосамплером для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему (1200 Series Autosampler с дозирующим объемом от 0,1 до 100 $мм^3$).

Колонка стальная Symmetry Shield RP18, 250 мм × 4,6 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Предколонка стальная Zorbax Eclipse XDB-C8, 12,5 мм × 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма «Agilent».

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил – вода в соотношении 60 : 40.

Длина волны: 250 нм.

Время удерживания Пикоксистробина: 11,5 мин ± 3 %.

Чувствительность не менее 10 mAU (миллиединиц абсорбции) на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 мм$^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

9.7.2. Хроматограф жидкостной Waters 515 с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу, номер госрегистрации № 15311-02 или другой с аналогичными характеристиками.

Колонка стальная Symmetry Shield RP18, 250 мм × 4,6 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Предколонка стальная Simmetry C18, 20 мм × 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил – вода в соотношении 60 : 40.

Длина волны: 250 нм.

Время удерживания Пикоксистробина: 12,2 мин ± 3 %.

Чувствительность не менее 0,005 AUFS (единиц абсорбции на шкалу).

Объем вводимой пробы: 20 мм$^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

## 10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа Agilent Technologies ChemStation for LC 3D или Empower2.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Пикоксистробина рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{S_{пр} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{ст} \cdot m} \cdot P \text{, где}$$

$X$ – содержание Пикоксистробина в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мм;

$A$ – концентрация стандартного раствора, мкг/см$^3$;

$V$ – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см$^3$;

$m$ – масса анализируемого образца, г (см$^3$);

Р – содержание Пикоксистробина в аналитическом стандарте, %.

## 11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

$$\frac{2\left|X_1 - X_2\right| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r \text{, где} \qquad (1)$$

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

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

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

## 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot \overline{X} /100,$$

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

В случае если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе менее 0,01 мг/кг*»*

* – *0,01 мг/кг – предел обнаружения*.

## 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 внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

$\pm \Delta_{л,\overline{X}}$ ($\pm \Delta_{л,\overline{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг, при этом:

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

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot \overline{X}\ /100, \text{ где}$$

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д, \text{ где}$$

$\overline{X}'$, $\overline{X}$, $C_д$ среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\overline{X}'} + \Delta^2_{л,\overline{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля ($K$).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приво-

дящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

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

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

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

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

Приложение 1

**Полнота извлечения Пикоксистробина из воды, почвы, зерна и соломы зерновых культур.**
**(5 повторностей для каждой концентрации, *P* = 0,95)**

| Среда | Внесено, мг/кг | Обнаружено, мг/кг | Полнота определения, % |
|---|---|---|---|
| Вода | 0,005 | 0,0047 ± 0,0001 | 94,4 |
| | 0,010 | 0,0095 ± 0,0001 | 94,6 |
| | 0,020 | 0,0192 ± 0,0001 | 96,2 |
| | 0,050 | 0,0469 ± 0,0001 | 93,8 |
| Почва | 0,1 | 0,0815 ± 0,0005 | 81,5 |
| | 0,2 | 0,1593 ± 0,0003 | 79,6 |
| | 0,5 | 0,4062 ± 0,0022 | 81,2 |
| | 1,0 | 0,7788 ± 0,0017 | 77,9 |
| Зерно пшеницы | 0,01 | 0,0074 ± 0,0001 | 73,6 |
| | 0,02 | 0,0147 ± 0,0001 | 73,7 |
| | 0,05 | 0,0370 ± 0,0002 | 74,0 |
| | 0,10 | 0,0743 ± 0,0004 | 74,3 |
| Солома пшеницы | 0,05 | 0,0388 ± 0,0002 | 77,5 |
| | 0,10 | 0,0788 ± 0,0004 | 78,8 |
| | 0,20 | 0,1483 ± 0,0007 | 74,2 |
| | 0,50 | 0,3859 ± 0,0025 | 77,2 |
| Зеленая масса сахарной свеклы | 0,02 | 0,0166 ± 0,0002 | 83,2 |
| | 0,05 | 0,0374 ± 0,0003 | 74,8 |
| | 0,10 | 0,0753 ± 0,0034 | 75,3 |
| | 0,20 | 0,1559 ± 0,0012 | 78,0 |
| Корнеплоды сахарной свеклы | 0,01 | 0,0085 ± 0,0001 | 84,6 |
| | 0,02 | 0,0167 ± 0,0003 | 83,7 |
| | 0,05 | 0,0424 ± 0,0007 | 84,9 |
| | 0,10 | 0,0849 ± 0,0012 | 84,9 |

Приложение
Таблица

**Полнота определения дифеноконазола в модельных матрицах (*n* = 5)**

| Матрица | Внесено дифеноконазола мг/кг | Открыто дифеноконазола, % | Доверительный интервал среднего результата, % |
|---|---|---|---|
| Зеленая масса | 0,05 | 83,4 | ± 3,7 |
| | 0,10 | 84,6 | ± 2,5 |
| | 0,25 | 85,6 | ± 2,3 |
| | 0,50 | 87,6 | ± 2,1 |
| Семена | 0,02 | 84,0 | ± 3,7 |
| | 0,04 | 84,4 | ± 3,0 |
| | 0,10 | 85,4 | ± 2,5 |
| | 0,20 | 88,2 | ± 2,2 |
| Масло | 0,05 | 82,8 | ± 2,7 |
| | 0,10 | 83,6 | ± 2,5 |
| | 0,25 | 85,4 | ± 2,2 |
| | 0,50 | 87,0 | ± 2,3 |

## Содержание

Определение остаточных количеств Фамоксадона в луке-перо и луке-репке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2777—10 ..... 3

Определение остаточных количеств Цимоксанила в луке-перо и луке-репке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2778—10 ..... 23

Определение остаточных количеств Пикоксистробина в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур, зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2779—10 ..... 41

Определение остаточных количеств флуазинама в яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом капиллярной газожидкостной хроматографии МУК 4.1.2780—10 ..... 67

Определение остаточных количеств напропамида в семенах и масле рапса и плодах томатов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2781—10 ..... 79

Определение остаточных количеств карбендазима в зерне гороха и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2782—10 ..... 93

Определение остаточных количеств метрафенона в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, ягодах и соке винограда методом ВЭЖХ: МУК 4.1.2783—10 ..... 107

Определение остаточных количеств дифеноконазола в ягодах и соке винограда методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2784—10 ..... 121

Определение остаточных количеств паклобутразола в воде, почве, зеленой массе, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2785—10 ..... 139

Определение остаточных количеств дифеноконазола в семенах, масле и зеленой массе рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2786—10 ..... 159

gost.e-ecolog.ru