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 4.1.2845—11, 4.1.2851—4.1.2858—11

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.—164 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 28.12.2010 № 3).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 31.03.2011.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Редактор Е. В. Николаева
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 15.07.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 10,25

Тираж 200 экз. Заказ 94

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, 2011
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

Содержание

Определение остаточных количеств Азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2845—11 4
Определение остаточных количеств Индоксакарба в луке-перо, луке-репке, плодах томата, томатном соке, семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2851—11 21
Определение остаточных количеств Квинмерака в воде, почве, семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2852—11 ... 43
Определение остаточных количеств Мезотриона в кукурузном масле методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2853—11 65
Определение остаточных количеств Проквиназида в зерне и соломе зерновых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2854—11 82
Определение остаточных количеств Пропиконазола в ягодах земляники и ягодных кустарников методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2855—11 97
Определение остаточных количеств Просульфокарба в воде, почве и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2856—11 111
Определение остаточных количеств Тербутилазина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2857—11 128
Определение остаточных количеств Топрамезона в воде, почве, зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2858—11 143

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
31 марта 2011 г.
Дата введения: с момента утверждения.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Пропиконазола в ягодах земляники и ягодных кустарников методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2855—11

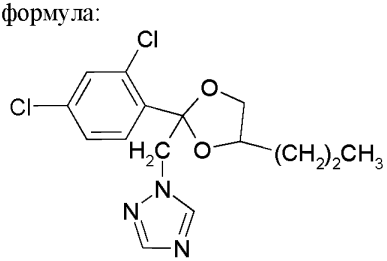
Общие положения и область применения

Свидетельство об аттестации методики от 01.12.2010 № 0060.29.11.10.

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Пропиконазола в ягодах земляники и ягодных кустарников в диапазоне 0,025—0,25 мг/кг.

Название по ИЮПАК: (±)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-метил]-1Н-1,2,4-триазол.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$.
Молекулярная масса: 342,2.

Агрегатное состояние: вязкая жидкость.

Цвет, запах: желтоватый.

Давление насыщенного пара $5{,}6 \times 10^{-2}$ мПа (при 25 °С), $2{,}7 \times 10^{-2}$ мПа (при 20 °С).

Коэффициент распределения в системе октанол/вода: $K_{ow}logP = 3{,}72$ (pH 6,6, 25 °С).

Растворимость в воде: 100 мг/дм^3 (20 °С).

При 25 °С растворим в большинстве органических растворителей (этанол, ацетон, толуол), в гексане – 47 г/дм^3.

Пропиконазол не существенно гидролизуется в щелочной и кислой средах.

Период полураспада в почве (20—25 °С) от 29 до 70 дней. $ДТ_{50}$ в воде – 6,4 дня.

Краткая токсикологическая характеристика: Пропиконазол относится к веществам малоопасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 1 517, $ЛД_{50}$ для мышей – 1 490 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ крысы > 4 000, $ЛД_{50}$ кролики > 6 000 мг/кг), но к умеренно опасным по ингаляционной ($ЛД_{50}$ для крыс (4 ч) > 5 800 мг/м^3).

Область применения: Пропиконазол – системный фунгицид широкого спектра действия. Он обладает высокой активностью против возбудителей мучнистой росы, пятнистостей и ржавчины.

Применяется с нормой расхода 0,125 кг д.в./га в посевах зерновых культур, 0,125—0,375 кг д.в./га в маточниках и питомниках смородины черной.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

– ДСД – 0,02 мг/кг массы человека;

– ОДК в почве – 0,2 мг/кг;

– ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м^3;

– ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3;

– ПДК в воде водоема – 0,15 мг/дм^3;

– МДУ (мг/кг): в зерне хлебных злаков и в сахарной свекле – 0,1.

МДУ Пропиконазола (в импортируемой продукции): в ягодах земляники и ягодных кустарников – 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 Пропиконазола

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ± δ, %, P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Ягоды земляники	0,01—0,1	50	2,54	7,05	8,39
	0,1—1,0	25	2,42	6,73	8,01
Ягоды кустарников	0,01—0,1	50	2,66	7,39	8,80
	0,1—1,0	25	2,94	8,17	9,73

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для Пропиконазола

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Ягоды земляники	0,025	0,025—0,25	86,02	2,11	± 0,85
Ягоды кустарников	0,025	0,025—0,25	81,36	2,61	± 0,99

2. Метод измерения

Метод основан на определении Пропиконазола методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов после экстракции его из образцов ацетонитрилом и очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями.

Идентификация проводится по времени удерживания двух характерных пиков, а количественное определение – методом абсолютной калибровки по сумме двух характерных пиков.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

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 газовой хроматографии «Hamilton, 1700», объем 10 $мм^3$, фирма «SUPELCO», кат. № 20972	
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 газовый HP6890 Series GC System с детектором по захвату электронов (ЭЗД), регистрационный номер в государственном реестре средств измерения 201/978	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Пропиконазол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 96,4 %, чист, ГСО 7717	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или)	ГОСТ 6709—72

бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	
Гелий очищенный, марки «А»	ТУ-51-940—80
Калий марганцово-кислый, ч.д.а.	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота соляная, хч	ГОСТ 857—95
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Натрия гидроокись, хч	ГОСТ 4328—77
Хлороформ, хч	ТУ 2631-001-29483781—04

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. №3120-0250, фирма «NALGENE»	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Виалы с тефлоновыми прокладками емкостью 40 $см^3$, кат. № Z 27,702-9, фирма «Aldrich»	
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, капиллярная кварцевая Rtx®-1 (100 % диметилполисилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма «Restek»	
Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport»	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—2 000 $см^3$	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

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 газовый 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 определению

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов,

кондиционирование хроматографической колонки, 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 ч. 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 марганцово-кислый 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

Дистиллят помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 г/дм^3 и кипятят в течение 6 ч.

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 рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление 50 %-го водного раствора гидроокиси натрия.

50 г гидроокиси натрия переносят в мерную колбу на 100 см^3, добавляют 50—60 см^3 дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.1.2. Приготовление 0,1 М раствора соляной кислоты

Мерным цилиндром отбирают 8,2 см^3 концентрированной соляной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 1 000 см^3, куда предварительно наливают около 400 см^3 дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в кол-

бе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Пропиконазола 1 мг/см^3.

Взвешивают 50 мг Пропиконазола в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Раствор хранится в холодильнике не более 120 суток.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Пропиконазола 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 ацетоном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Раствор хранится в холодильнике не более 60 суток.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Пропиконазола 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 ацетоном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Раствор хранится в холодильнике не более 60 суток.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Пропиконазола 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 ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики. Раствор хранится в холодильнике не более 30 суток.

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

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 2 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики. Раствор хранится в холодильнике не более 30 суток.

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

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики. Раствор хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.7. Стандартный раствор № 7 с концентрацией Пропиконазола 0,05 мкг/$см^3$.

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 7 используется для установления градуировочной характеристики. Раствор хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость суммы площадей (высоты) двух характерных пиков от концентрации Пропиконазола в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 мкг/$см^3$.

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости суммы площадей хроматографических пиков изомеров Пропиконазола в Hz от концентрации Пропиконазола в растворе в мкг/$см^3$.

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» от 21.08.1979 № 2051-79, а также с ГОСТ 6828—89 «Земляника свежая. Требования при заготовках, поставках и реализации», ГОСТ 6829—89 «Смородина черная свежая. Требования при заготовках, поставках и реализации. ТУ».

Пробы ягод хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре от 0 до 4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре – 18 °С до 2 лет.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Ягоды земляники и кустарников

9.1.1. Экстракция

Образец измельчённых ягод массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 30 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 $см^3$ через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 30 $см^3$ ацетонитрила и помещая каждый раз на 30 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.1, растворяют в 50 $см^3$ 0,1 М раствора соляной кислоты и переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$, доводят pH раствора при помощи 50 %-го раствора гидроокиси натрия до значения 8—9. Пропиконазол экстрагируют тремя порциями хлороформа по 30 $см^3$, каждый раз интенсивно встряхивая смесь в течение 2 мин. После разделения слоёв нижний слой (хлороформ) собирают в концентратор объемом 250 $см^3$, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Объединённый экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ ацетона и 1 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый HP6890 Series GC System с детектором по захвату электронов (ЭЗД) в модификации с электронным управлением пневмонической системы (ЭУПС).

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая Rtx-1, (100 % диметилполисилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 300 °С, поток обдува анода (азот) – 6,0 $см^3$/мин, поток поддува – 58,6 $см^3$/мин.

Температура испарителя – 260 °С, тип газа гелий, режим Split, давление 24,89 psi, деление потока 20 : 1, split поток 28,5 $см^3$/мин.

Программированный нагрев колонки с 200 °С (выдержка 1 мин) по 2 град./мин до 230 °С и с 230 °С (выдержка 1 мин) по 10 град./мин до

260 °С (выдержка 5 мин), режим постоянное давление, поток колонки 1,4 $см^3$/мин, средняя скорость 39 см/с.

Абсолютное время удерживания характерных пиков Пропиконазола: Пропиконазол 1 – 10,200 мин ± 3 %; Пропиконазол 2 – 10,500 мин ± 3 %.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,05—0,5 нг.

10. Обработка результатов анализа

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа HP GC ChemStation Rev. A.06.03RUS.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Пропиконазола рассчитывают по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{S_{\tilde{r}\partial} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{\tilde{n}\partial} \cdot m} \cdot P \text{, где}$$

X – содержание Пропиконазола в пробе, мг/кг;

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

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

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

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

m – масса анализируемого образца, г;

P – содержание Пропиконазола 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):

$$\frac{2 \cdot \left| \tilde{O}_1 - \tilde{O}_2 \right| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le r \text{, где} \qquad (1)$$

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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

δ – 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 0,025 мг/кг*»*,

* – *0,025 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:

$$C_д = \Delta_{ё,\bar{O}} + \Delta_{ё,\bar{O}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{ё,\bar{O}}$ ($\pm \Delta_{ё,\bar{O}'}$) – 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:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{O}' - \bar{O} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{O}'$, $\bar{O}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компо-

нента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{\Delta^2_{\ddot{e},\tilde{O}'} + \Delta^2_{\ddot{e},\tilde{O}}}$$

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, приводящие 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):

$$\frac{2 \cdot \left| \tilde{O}_1 - \tilde{O}_2 \right| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le R \text{, где} \qquad (3)$$

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

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

14. Разработчики

Калинин В. А., профессор, канд. с-х. наук., Калинина Т. С., ст. н. сотр., канд. с.-х. наук, Довгилевич А. В., ст. н. сотр., канд. хим. наук, Рыбакова О. И., науч. сотр., канд. с-х. наук.

Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К. А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (495) 976-37-68, факс: (495) 976-43-26.

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 0060.29.11.10 от 01.12.2010 и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2011.09736).

Приложение 1

Полнота извлечения Пропиконазола из ягод земляники и ягодных кустарников (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено Пропиконазола, мг/кг	Обнаружено Пропиконазола, мг/кг	Полнота определения, %
Ягоды земляники	0,25	0,0215 ± 0,0046	86,1
	0,10	0,0856 ± 0,0026	85,6
	0,05	0,0430 ± 0,0012	86,0
	0,025	0,0216 ± 0,0007	86,4
Ягоды кустарников	0,25	0,2016 ± 0,0073	80,6
	0,10	0,0812 ± 0,0030	81,2
	0,05	0,0406 ± 0,0011	81,2
	0,025	0,0206 ± 0,0007	82,4

Приложение 1

Полнота извлечения Топрамезона из воды, почвы, зеленой массы, зерна и масла кукурузы (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено Топрамезона, мг/кг	Обнаружено Топрамезона, мг/кг	Полнота извлечения, %
Вода	0,005	0,0041 ± 0,0001	81,2
	0,010	0,0087 ± 0,0001	87,2
	0,020	0,0174 ± 0,0002	87,2
	0,050	0,0403 ± 0,0007	80,6
Почва	0,01	0,0083 ± 0,0001	83,4
	0,02	0,0152 ± 0,0002	76,0
	0,05	0,0411 ± 0,0004	82,1
	0,10	0,0846 ± 0,0004	84,6
Зерно кукурузы	0,01	0,0075 ± 0,0001	75,2
	0,02	0,0166 ± 0,001	83,1
	0,05	0,0416 ± 0,0003	83,3
	0,10	0,0736 ± 0,0017	73,6
Масло кукурузы	0,01	0,0086 ± 0,0002	86,4
	0,02	0,0182 ± 0,0004	91,
	0,05	0,0414 ± 0,0004	82,8
	0,10	0,0920 ± 0,0014	92,0
Зеленая масса кукурузы	0,05	0,0399±0,0007	79,8
	0,10	0,0788±0,0017	78,8
	0,20	0,1498±0,0030	74,9
	0,50	0,3744±0,0048	74,9

gost.e-ecolog.ru