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 Проквиназида в зерне и соломе зерновых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2854—11

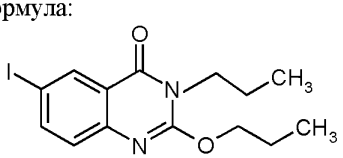
Общие положения и область применения

Свидетельство об аттестации методики от 06.10.2010 № 0049.27.09.10.

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Проквиназида в зерне зерновых культур в диапазоне 0,01—0,2 мг/кг; в соломе зерновых культур в диапазоне 0,04—0,4 мг/кг.

Название по ИЮПАК: 6-йодо-2-пропокси-3-пропилхиназолин-4(3*H*)-он.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{17}IN_2O_2$.

Молекулярная масса: 372,21.

Агрегатное состояние: кристаллы.

Цвет, запах: белого цвета без запаха.

Давление насыщенного пара: $9{,}0 \times 10^{-2}$ мПа при 25 °С.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25 °С: $K_{ow}\log P = 5{,}5$.

Растворимость в воде (при 25 °С и pH 7): 0,93 мг/дм^3.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3): в ацетоне, дихлорметане, этилацетате, н-гексане >250, в ацетонитриле – 154 ± 2,1, в метаноле 136 ± 1,4.

Проквиназид гидролитически стабилен при pH 4, 7, 9 и не разрушается, но быстро разлагается на свету с периодом полураспада DT_{50} 0,03 дня.

Краткая токсикологическая характеристика: Проквиназид относится к веществам малоопасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс > 4 846 мг/кг), умеренно опасным веществам по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для кроликов 500 мг/кг) и к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ (4 ч) для крыс более 5 200 мг/м^3 воздуха). Не раздражает кожу и слизистые оболочки глаз. Имеются ограниченные доказательства канцерогенного эффекта при хроническом воздействии.

Область применения: Проквиназид – фунгицид контактного действия со специфичной активностью против мучнисторосяных грибов на винограднике и зерновых колосовых культурах.

МДУ Проквиназида (в импортируемой продукции): зерно и солома зерновых – 0,02 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 Проквиназида

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, %
Зерно зерновых	0,01—0,1	50	2,70	7,51	8,94
	0,1—0,2	25	3,54	9,84	11,71
Солома зерновых	0,04—0,1	50	2,82	7,84	9,33
	0,1—0,4	25	2,90	8,06	9,59

Таблица 2

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

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, ±, %
Зерно зерновых	0,01	0,01—0,2	86,35	3,40	± 1,37
Солома зерновых	0,04	0,04—0,4	87,79	2,89	± 1,19

2. Метод измерения

Метод основан на определении Проквиназида методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов после экстракции его из зерна и соломы зерновых культур ацетонитрилом, очистки экстракта путем перераспределения между двумя несмешивающимися фазами и на колонках с Флоризилом.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность метода достигается за счет подбора колонки и условий программирования.

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, объем 10 мм^3, фирма «Хроматэк», кат. № SO400	
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

Проквиназид, CAS 189278-12-4, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 98,0 %, фирма «Dr. Ehreustorfer GmbH», аккредитованная по ИСО-9001-2000	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72 и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	
Гелий, очищенный марки «А»	ТУ-51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцово-кислый, хч	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Флоризил® (Магния силикат, 99 %, CAS 1343-88-0) для колоночной хроматографии, зернение 60/100 меш., фирма «Acros Organics»	
Эфир диэтиловый, ФС 42-3643-98	

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

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»	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Виалы (пузырьки) 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
Центрифуга MPW-350e с набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$	

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, подготовка колонок с Флоризилом для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с Флоризилом, построение калибровочной кривой.

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 градуировочных растворов

7.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Проквиназида 1,0 мг/см^3

Взвешивают 50 мг Проквиназида в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоне. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и построения калибровочной кривой. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике не более 4 месяцев.

7.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Проквиназида 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. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Проквиназида 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. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Проквиназида 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 № 4 используется для приготовления стандартных растворов и для построения калибровочной кривой. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Проквиназида 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 № 5 используется для приготовления стандартных растворов и для построения калибровочной кривой. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией Проквиназида 0,05 мкг/см^3

Из стандартного раствора № 5 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 6 используется для построения калибровочной кривой и хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.2.7. Стандартный раствор № 7 с концентрацией Проквиназида 0,02 мкг/см^3

Из стандартного раствора № 5 отбирают пипеткой 2 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 7 используется для построения калибровочной кривой и хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Проквиназида в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,2, 0,1, 0,05 и 0,02 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка колонки с Флоризилом для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Проквиназида на ней

7.4.1. Подготовка колонки с Флоризилом для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 4 г Флоризила с зернением 60/100 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. На слой Флоризила наносят слой безводного серно-кислого натрия толщиной 1 см.

Непосредственно перед использованием колонку промывают 10 см^3 ацетона, и затем 10 см^3 гексана тщательно отжимают.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Проквиназида на колонке с Флоризилом

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора Проквиназида в ацетоне с концентрацией 0,2 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 гексана, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на заранее подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С. Исходную колбу обмывают 15 см^3, наносят на колонку, элюат собирают. Затем колонку последовательно промывают четырьмя порциями смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1 объемом 5 см^3 каждая. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие Проквиназид, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюата.

Изучение поведения Проквиназида на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии Флоризила.

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 по ГОСТ 13586.3—83

«Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р 50436—92 (ИСО 950—79) «Зерновые. Отбор проб зерна» и ГОСТ 27262—87 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб».

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

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Зерно зерновых культур

9.1.1. Экстракция

Образец измельченного зерна пшеницы массой 10 г помещают в банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 $см^3$, прибавляют 10 $см^3$ дистиллированной воды, 50 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 45 мин на аппарат для встряхивания проб. Пробу центрифугируют в течение 5 мин при скорости 4 000 об./мин и экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 $см^3$ через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 $см^3$ ацетонитрила и помещая каждый раз на 30 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$ и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному в п. 9.1.1, прибавляют 5 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, помещают на 1 мин в ультразвуковую ванну. Затем в концентратор добавляют 100 $см^3$ воды, 5 г хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$.

Проквиназид экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира объемом по 50 $см^3$, каждый раз встряхивая делительную воронку по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (эфир) собирают в концентратор объемом 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия. Объединенный экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

Сухой остаток в концентраторе разводят в 5 $см^3$ и аликвоту 1 $мм^3$ вводят в хроматограф.

9.2. Солома зерновых культур

9.2.1. Экстракция

Образец измельченной соломы пшеницы массой 5 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 10 $см^3$ воды и оставляют при комнатной температуре на 10 мин. Проквиназид экстрагируют 50 $см^3$ ацетонитрила, помещая на 45 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 50 $см^3$ ацетонитрила и помещая каждый раз на 30 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$ и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному в п. 9.2.1, прибавляют 5 $см^3$ ацетонитрила и проводят очистку экстракта, как указано в п. 9.1.2.

9.2.3. Очистка экстракта на колонке с Флоризилом

Сухой остаток в концентраторе, полученный в п. 9.2.2, растворяют в 5 $см^3$ гексана, тщательно обмывая стенки концентратора, и наносят на заранее подготовленную колонку с Флоризилом. Затем колонку промывают 15 $см^3$ гексана, элюаты отбрасывают.

Проквиназид элюируют с колонки 15 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 10 $см^3$ ацетона и 1 $мм^3$ вводят в хроматограф.

9.3. 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 – 58,5 $см^3$/мин.

Температура испарителя – 270 °С, режим Split, тип газа гелий, давление 25,65 psi, деление потока 20 : 1, split поток 29,8 см^3/мин.

Программированный нагрев колонки с 220 °С (выдержка 1 мин) по 10 град./мин до 260 °С (выдержка 3 мин), режим постоянный поток, поток колонки 1,5 см^3/мин, средняя скорость 40 см/с.

Абсолютное время удерживания Проквиназида: 7,294 мин ± 3 %.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 0,02—0,2 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 Проквиназида рассчитывают по формуле:

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

X – содержание Проквиназида в пробе, мг/кг;

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

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

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

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

m – масса анализируемого образца, г;

P – содержание Проквиназида 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:

($\bar{O} \pm \Delta$) 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 0,01 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:

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

$\pm \Delta_{л,\bar{O}}$ ($\pm \Delta_{л,\bar{O}'}$) – 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 компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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 № 0049.27.09.10 от 06.10.2010 и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2010.09014).

Приложение 1

Полнота извлечения Проквиназида из зерна и соломы зерновых культур (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено Проквиназида, мг/кг	Обнаружено Проквиназида, мг/кг	Полнота извлечения, %
Зерно зерновых культур	0,2	0,1735 ± 0,0076	86,8
	0,1	0,0879 ± 0,0036	87,9
	0,05	0,0417 ± 0,0011	83,4
	0,01	0,0087 ± 0,0003	87,3
Солома зерновых культур	0,4	0,3501 ± 0,0094	87,5
	0,2	0,1742 ± 0,0063	87,1
	0,1	0,0863 ± 0,0030	86,3
	0,04	0,0361 ± 0,0010	90,2

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