МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КАЧЕСТВА ПРОТРАВЛИВАНИЯ СЕМЯН ЗЕРНОВЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ КУЛЬТУР ПЕСТИЦИДАМИ



Москва 2015

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КАЧЕСТВА ПРОТРАВЛИВАНИЯ СЕМЯН ЗЕРНОВЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ КУЛЬТУР ПЕСТИЦИДАМИ

Москва 2015

УДК 631.53.027.2
ББК 44
М 54

Методические указания подготовили:
И.Н. Горина, канд. биол. наук, **А.А. Красных**, канд. биол. наук,
В.С. Агибалова (ФГБНУ «ВНИИЗР»)

Рецензенты:
Д.Н. Говоров, зам. директора ФГБУ «Россельхозцентр»,
канд. биол. наук;
Е.А. Дворянкин, вед. науч. сотр. ФГБНУ «ВНИИСС
им. А.Л. Мазлумова», д-р с.-х. наук

Ответственный за выпуск –
Д.А. Штундюк, зам. директора Депрастениеводства
Минсельхоза России, канд. биол. наук

М 54 **Методические указания по определению качества протравливания семян зерновых и технических культур пестицидами.** – М.: ФГБНУ «Росинформагротех», 2015. – 92 с.

ISBN 978-5-7367-1101-7

Представлены методы аналитического контроля качества протравливания семян. Рассмотрены показатели полноты и равномерности обработки семян зерновых культур, подсолнечника и сахарной свеклы современными инсектицидами и фунгицидами. Основу указаний составляют методы количественного определения действующих веществ препаратов, основанные на технике газожидкостной хроматографии.

Предназначены для специалистов территориальных филиалов ФГБУ «Россельхозцентр» и Россельхознадзора, научно-исследовательских учреждений.

Рекомендованы к изданию Научно-техническим советом Минсельхоза России (протокол № 19 от 19 мая 2015 г.).

Instructional Lines for Quality Assessment of Seed Treatment of Cereals and Industrial Crops with Pesticides. – Moscow: «Rosinformagrotekh», 2015. – 92 pp.

The Instructional lines present the methods of analytical quality control of seed treatment. The indicators of completeness and uniformity of seed treatment of cereal, sunflower and sugar beet with present-day insecticides and fungicides are discussed.

The instructions are based on the methods of gas liquid chromatography for quantification of active ingredients of preparations.The publication is intended for plant protection specialists of territorial branches of FGBU «Rosselhoztsentr» and "Rosselkhoznadzor" research institutions. The instructional lines are recommended for publication by Scientific and Technical Council of the Ministry of Agriculture of Russia (Minutes № 19 of May 19, 2015).

УДК 631.53.027.2
ББК 44

ISBN 978-5-7367-1101-7

© Минсельхоз России, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Ориентация современного растениеводства на ресурсо-энергосбережение, экологическую безопасность и рентабельность предполагает снижение пестицидной нагрузки в агробиоценозах. Одним из путей решения этого вопроса в условиях сохраняющегося приоритета химического метода защиты растений является сокращение обработок по вегетации путем оптимизации протравливания семенного материала. Обработка посевного материала пестицидами – один из основных методов, способных защитить семена, проростки и всходы не только от семенной и почвенной, но и частично от аэрогенной инфекции. Эффективность указанного способа защиты сельскохозяйственных культур напрямую зависит от качества протравливания, поэтому проблема контроля качества предпосевной обработки семенного материала пестицидами имеет первостепенное значение.

Качество протравливания семян зависит от строгого соблюдения рекомендуемых норм расхода препаратов. Контроль за технологическим процессом предпосевной обработки семян возможен только при наличии информативных и достоверных методов лабораторного анализа, необходимых специалистам по защите растений. Их недостаток остро ощущается в связи с появлением в последние годы нового ассортимента протравителей семян и все более увеличивающимися объемами их производства. Методические указания по оценке качества протравливания семян зерновых и технических культур пестицидами призваны восполнить пробел по этому вопросу.

Методические указания прошли производственную проверку в лабораториях ряда филиалов ФГБУ «Россельхозцентр».

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОЛНОТЫ И РАВНОМЕРНОСТИ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА ПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ БИФЕНТРИНА

Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают процедуру измерений массовой доли бифентрина в обработанных семенах подсолнечника методом газожидкостной хроматографии.

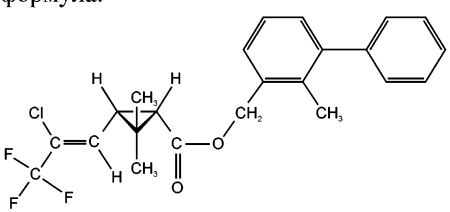
Препараты на основе пиретроидного инсектоакарицида бифентрина рекомендованы для предпосевной обработки семян подсолнечника против проволочников и ложнопроволочников. Норма расхода по действующему веществу – 400 г/т.

Название действующего вещества по ИСО: бифентрин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2-метил-3-фенилбензил (1RS)- цис-3-(2-хлор-3,3,3-трифлюоропроп-1-енил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат.

Эмпирическая формула: $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$.

Структурная формула:



Молекулярная масса: 422,9.

Химически чистый бифентрин представляет собой белое кристаллическое вещество. Температура плавления 68-70,6°С. Технический продукт – вязкое затвердевающее масло светло-коричневого цвета со слабым запахом. Температура плавления 51-61°С. Практически нерастворим в воде, хорошо растворим в хлористом метилене, хлороформе, ацетоне, эфире, толуоле, слаборастворим в гептане, метаноле. Стабилен более года при температуре 25-50°С.

Относится к высокотоксичным соединениям по пероральной токсичности (1 класс опасности для пчел); обладает низкой дермальной и ингаляционной токсичностью.

В Российской Федерации установлены следующие гигиенические нормативы для бифентрина: ВДСД массы тела человека – 0,015 мг/кг, ОДК в почве – 0,1 мг/кг, ПДК в воде водоемов – 0,005 мг/дм^3, ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,015 мг/м^3, ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,0015 мг/м^3, МДУ в семенах и масле подсолнечника – 0,02 мг/кг.

1. Погрешность измерений

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, 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, %
Полнота обработки				
25-500	5	7	8	18
Равномерность обработки				
25-500	6	8	10	20

Таблица 2

Полнота извлечения бифентрина, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для n=20, P=0,95

Предел обнаружения, мг/кг (г/т)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Полнота обработки				
25	25-500	92,1	4,2	2,0
Равномерность обработки				
25	25-500	94,0	4,8	2,9

2. Метод измерений

Основан на определении содержания бифентрина методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации ионов после его экстракции из семенного материала органическим растворителем. Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Полноту обработки оценивают по фактическому содержанию препарата в 1 т посевного материала, равномерность – по величине коэффициента вариации содержания пестицида в отдельных семенах. Присутствие других пестицидов, применяемых для предпосевной обработки семян подсолнечника, на результат измерений не влияет.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Газожидкостный хроматограф с ДПР и насадочной колонкой.
Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ Р 53228-2008.
Весы лабораторные ВЛКТ-500, ГОСТ Р 53228-2008.
Колбы мерные вместимостью 25 и 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.
Микрошприц МШ-10, ТУ 2-833-106.
Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$,
ГОСТ 29227-91.
Цилиндры мерные – 50 или 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт бифентрина с содержанием д.в. 97,8%.
Азот, ос.ч., в баллонах с редуктором, ГОСТ 9293-74.
Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.
Калия перманганат, ч.д.а., ГОСТ 20490-75.
Калий углекислый, х.ч., ГОСТ4221-76.
Натрий сернокислый безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166-76.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-1-1001-73.
Воронки лабораторные стеклянные, ГОСТ 25336-82Е.

Колбы плоскодонные на шлифах вместимостью 100 или 250 $см^3$, ГОСТ 25336-82Е.

Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% SE-30 на хроматоне N-супер (0,16-0,2 мм).

Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% XE-60 на интертоне N-супер (0,16-0,2 мм).

Установка ультразвуковая «Серьга», ТУ 3.836.008.

Пробирки с пробками на шлифах вместимостью 20 $см^3$, ГОСТ 25336-82.

Фильтры бумажные, белая лента, ТУ 6-09-1678-86.

Штативы для пробирок.

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими и метрологическими характеристиками; возможно использование реактивов с более высокой квалификацией.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313-03 и ГН 2.2.5.2308-07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004-90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения методом газожидкостной хроматографии в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик с опытом работы, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и экспериментально подтвердивший соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 3 приложения.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• приготовление растворов и подготовку проб к анализу осуществляют при температуре 20±5°С и относительной влажности воздуха не более 80%;

• измерения на газовом хроматографе проводят в соответствии с условиями, рекомендованными технической документацией к прибору.

7. Отбор и хранение проб

Отбор проб и подготовку средних образцов проводят в соответствии с ГОСТ 12036-85 «Семена сельскохозяйственных культур. Правила приемки и методы отбора проб» и МУ № 2051-79 «Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов».

Пробы семян хранят в тканевой или бумажной упаковке при комнатной температуре без доступа прямого солнечного света.

8. Подготовка к определению

8.1. Подготовка и очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Ацетон перегоняют над перманганатом калия и прокаленным карбонатом калия (на 1 дм3 ацетона 10 г KMnO4 и 2 г K2CO3).

8.2. Подготовка и кондиционирование колонок для ГЖХ

Колонку, заполненную неподвижной фазой, устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе азота в течение 8-10 ч при температуре на 20°С ниже предельного значения для выбранной фазы.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Основной раствор с концентрацией бифентрина 100 мкг/см^3

Точную навеску 10 мг аналитического стандарта бифентрина помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в ацетоне, доводят до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6°С в течение трех месяцев.

8.3.2. Раствор № 1 с концентрацией бифентрина 1 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1 см^3 основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.3. Раствор № 2 с концентрацией бифентрина 2 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 2 см^3 основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.4. Раствор № 3 с концентрацией бифентрина 5 мкг/см^3

В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 0,5 см^3 основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.5. Раствор № 4 с концентрацией бифентрина 10 мкг/см^3

В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 1 см^3 основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

Градуировочные растворы с концентрацией бифентрина 1, 2, 5 и 10 мкг/см^3 могут храниться в холодильнике не более одной недели.

8.4. Построение градуировочного графика

Градуировочные характеристики устанавливают методом абсолютной калибровки по четырем рабочим растворам для градуировки. В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 градуировочных растворов, приготовленных по п. 8.3, и анализируют в соответствии с п. 9.2. Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение площади (высоты) пика. Строят градуировочный график зависимости площади (высоты) пика в mВ·мин (мм) от концентрации бифентрина в градуировочном растворе (мкг/см^3). Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \qquad (1)$$

где С – аттестованное значение массовой концентрации бифентрина в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации бифентрина в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.} = 10\%$ при P = 0,95).

8.5. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводится в соответствии с требованиями технической документации.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция бифентрина из семян

9.1.1. При определении полноты обработки

Навеску семян (10 г) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 с притертой пробкой, добавляют 50 см^3 ацетона и экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 1 ч. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр со слоем безводного сернокислого натрия в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Повторную экстракцию проводят с 50 см^3 ацетона в течение 30 мин. Колбу тщательно ополаскивают небольшим количеством ацетона, который переносят на фильтр. Объединенный экстракт доводят до метки и перемешивают.

В мерную колбу на 25 см^3 отбирают 2,5 см^3 экстракта, доводят до метки ацетоном, перемешивают (конечная концентрация бифентрина должна составлять приблизительно 4 мкг/см^3). Полученный раствор используют для хроматографирования. В испаритель хроматографа вводят 2-4 мм^3 анализируемого раствора.

9.1.2. При определении равномерности обработки

Средний образец семян рассыпают на ровной поверхности тонким слоем и методом многократного конверта отбирают 40 штук семян, каждое из которых взвешивают на весах с точностью до 0,001 г, помещают в пробирку со шлифом на 20 см^3, заливают 10 см^3 ацетона и закрывают пробкой. Пробирки оставляют на 3-4 ч, встряхивая каждые 30 мин, или помещают на 10-12 мин в УЗ-установку. Полученные экстракты используют для хроматографирования. В испаритель хроматографа вводят 2-4 мм^3 анализируемого раствора.

9.2. Условия хроматографирования

Условия хроматографирования могут варьироваться в зависимости от типа прибора (табл. 3).

Таблица 3

Условия хроматографирования на газовом хроматографе «Цвет-800» с ДПР и насадочной колонкой длиной 1000 мм

Показатели	Значения	
Неподвижная фаза	5% SE-30	5% XE-60
Рабочая шкала усилителя, Ом	$512x10^{10}$	$512x10^{10}$
Температура, °С:		
термостата колонок	220	230
испарителя	240	260
детектора	290	300
Скорость потока газа-носителя (азот), $см^3$/мин	30	30
Абсолютное время удерживания, мин	1,45	1,33
Линейный диапазон детектирования, нг	1-10	1-10

Анализируемую пробу вводят в хроматограф три раза и вычисляют среднюю высоту (площадь) пика.

9.3. Обработка результатов

9.3.1. При определении полноты обработки

Фактический расход препарата на 1 т семян рассчитывают по формуле

$$X = \frac{H_{пр} \cdot A \cdot V \cdot K \cdot 100}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot P \cdot 1000 \cdot k}, \qquad (2)$$

где X – содержание препарата в семенном материале, кг/т (л/т);

$H_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм (mB·мин);

$H_{пр}$ – высота (площадь) пика анализируемой пробы, мм (mB·мин);

A – количество стандарта, введенное в хроматограф, нг;

V – конечный объем экстракта с учетом разбавления, $см^3$;

V_1 – объем аликвоты, введенной в хроматограф, $мм^3$;

P – масса пробы семян, г;

K – поправочный коэффициент для перевода количества действующего вещества в количество препарата;

k – среднее значение определения бифентрина (см. по табл. 2);

100 – коэффициент для перевода значения полноты извлечения из процентов в безразмерную величину;

1000 – коэффициент для перерасчета содержания бифентрина на 1 т семян.

Полноту обработки рассчитывают как соотношение фактического содержания препарата в семенах к рекомендуемой норме расхода и выражают в процентах.

9.3.2. При определении равномерности обработки

По каждому семени отдельно проводят расчет содержания препарата в 1 т семенного материала (x_i) по формуле (2).

О равномерности распределения препарата по семенам судят по величине коэффициента вариации, который рассчитывают по формуле

$$C_V = \frac{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{n-1} \cdot \bar{x}} \cdot 100\%. \qquad (3)$$

В преобразованном виде для выборки в 40 семян (n = 40) формула (3) имеет вид:

$$C_V = \frac{16\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}}, \qquad (3а)$$

где C_V – коэффициент вариации, %;

x_i – расчетное содержание препарата в семенном материале по конкретному семени, вычисленное по формуле (2), кг/т (л/т);

$\bar{x}$ – среднеарифметическое значение содержания препарата для выборки в 40 семян, кг/т (л/т).

Равномерность распределения пестицида по семенам считается однородной при коэффициенте вариации не более 20%, удовлетворительной, если C_V больше 20%, но меньше 30%, и неудовлетворительной при значениях коэффициента вариации более 30%.

10. Проверку приемлемости результатов параллельных определений, оформление и оперативный контроль качества результатов измерений осуществляют в соответствии с порядком, представленным в приложении.

11. Разработчик

И.Н. Горина, ФГБНУ «ВНИИЗР» (Воронежская область).

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОЛНОТЫ ПРОТРАВЛИВАНИЯ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА ПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ ИПРОДИОНА

Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают процедуру измерений массовой доли ипродиона в обработанных семенах подсолнечника методом газожидкостной хроматографии.

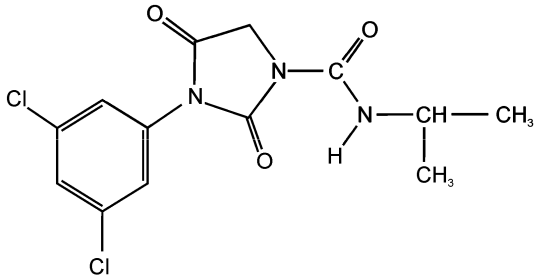
Фунгициды на основе ипродиона рекомендованы для предпосевной обработки семян подсолнечника против фомопсиса, а также серой и белой гнили.

Название действующего вещества по ИСО: ипродион.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 3-(3,5-дихлорфенил)-N-изопропил-2,4-диоксоимидазолидин-1-карбоксамид.

Эмпирическая формула: $C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$.

Структурная формула:



Молекулярная масса: 330,2.

Ипродион относится к классу дикарбоксимидов. В химически чистом виде представляет собой белое кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления 136°С. Растворимость (г/дм^3): в воде – 0,013, в этаноле – 20, в ацетонитриле, ацетоне, дихлорметане – 200-500.

Относится к слаботоксичным соединениям. $ЛД_{50}$ для крыс – 3500. Не раздражает глаза и кожу. Слаботоксичен для птиц, пчел и других насекомых.

Гигиенические нормативы для ипродиона в Российской Федерации: ДСД массы тела человека – 0,06 мг/кг, ОДК в почве – 0,15 мг/кг, ПДК в воде водоемов (санитарно-токсикологический) – 0,01 мг/дм^3,

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3, нормирование ипродиона в атмосферном воздухе не требуется, МДУ в семенах подсолнечника – 0,5 мг/кг, в подсолнечном масле – 0,02 мг/кг.

1. Погрешность измерений

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, 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, %
250-5000	5	7	8	18

Таблица 2

Полнота извлечения ипродиона, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для n=20, P=0,95

Предел обнаружения, мг/кг (г/т)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг(г/т)	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего результата, ±%
250	250-5000	92,7	4,3	3,1

2. Метод измерений

Основан на экстракции ипродиона из семян органическим растворителем с последующим количественным определением на газожидкостном хроматографе с ДПР. Полноту протравливания оценивают по фактическому содержанию препарата в семенном материале. В предлагаемых условиях хроматографирования метод

селективен: присутствие других пестицидов на результат измерений не влияет.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Газожидкостный хроматограф с ДПР и насадочной колонкой.
Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ Р 53228-2008.
Весы лабораторные ВЛКТ-500, ГОСТ Р 53228-2008.
Колбы мерные вместимостью 25 и 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.
Микрошприц МШ-10, ТУ 2-833-106.
Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, ГОСТ 29227-91.
Цилиндры мерные вместимостью 50 или 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт ипродиона с содержанием д.в. 98,9%, ГСО 7503-98.
Азот, ос.ч., в баллонах с редуктором, ГОСТ 9293-74.
Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.
Калия перманганат, ч.д.а., ГОСТ 20490-75.
Калий углекислый, х.ч., ГОСТ4221-76.
Натрий сернокислый безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166-76.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-1-1001-73.
Воронки лабораторные стеклянные, ГОСТ 25336-82Е.
Колбы плоскодонные на шлифах вместимостью 100 или 250 $см^3$, ГОСТ 25336-82Е.
Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% SE-30 на хроматоне N-супер (0,16-0,20 мм).
Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% XE-60 на хроматоне N-AW-ДМCS (0,16-0,20 мм).
Установка ультразвуковая «Серьга», ТУ 3.836.008.
Палочки стеклянные, ГОСТ 24336-82.

Пробирки с пробками на шлифах вместимостью 20 $см^3$, ГОСТ 25336-82.

Фильтры бумажные, белая лента, ТУ 6-09-1678-86.

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими и метрологическими характеристиками; возможно использование реактивов с более высокой квалификацией.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313-03 и ГН 2.2.5.2308-07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004-90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения методом газожидкостной хроматографии в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик с опытом работы, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и экспериментально подтвердивший соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 3 приложения.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• приготовление растворов и подготовку проб к анализу осуществляют при температуре 20±5°С и относительной влажности воздуха не более 80%;

• измерения на газовом хроматографе проводят в соответствии с условиями, рекомендованными технической документацией к прибору.

7. Отбор и хранение проб

Отбор проб и подготовку средних образцов проводят в соответствии с ГОСТ 12036-85 «Семена сельскохозяйственных культур. Правила приемки и методы отбора проб» и МУ № 2051-79 «Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов».

Пробы семян хранят в тканевой или бумажной упаковке при комнатной температуре без доступа прямого солнечного света.

8. Подготовка к определению

8.1. Подготовка и очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Ацетон перегоняют над перманганатом калия и прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

8.2. Подготовка и кондиционирование колонок для ГЖХ

Готовую неподвижную фазу засыпают в стеклянную хроматографическую колонку, уплотняют под вакуумом в соответствии с правилами. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота в режиме: ХЕ-60 в течение 8-10 ч при температуре 240°С, SE-30 – при 280°С.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Основной раствор с концентрацией ипродиона 100 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 мг ипродиона, приливают немного ацетона и встряхивают до полного растворения вещества. Объем раствора доводят ацетоном до метки и перемешивают. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6°С в течение трех месяцев.

8.3.2. Раствор № 1 с концентрацией ипродиона 0,5 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,5 см^3 основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.3. Раствор № 2 с концентрацией ипродиона 1 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 1 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.4. Раствор № 3 с концентрацией ипродиона 2 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 2 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.5. Раствор № 4 с концентрацией ипродиона 5 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 5 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

Градуировочные растворы с концентрацией ипродиона 0,5; 1; 2 и 5 $мкг/см^3$ могут храниться в холодильнике не более одной недели.

8.4. Построение градуировочного графика

Градуировочные характеристики устанавливают методом абсолютной калибровки по четырем рабочим растворам для градуировки. В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ градуировочных растворов, приготовленных по п. 8.3, и анализируют в соответствии с п. 9.2. Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение площади (высоты) пика. Строят градуировочный график зависимости площади (высоты) пика в мВ·мин (мм) от концентрации ипродиона в градуировочном растворе в $мкг/см^3$. Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \qquad (1)$$

где С – аттестованное значение массовой концентрации ипродиона в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации ипродиона в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.} = 10\%$ при $P = 0,95$).

8.5. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводится в соответствии с требованиями технической документации.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция ипродиона из семян

В коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 г протравленных семян, приливают 30 $см^3$ ацетона и экстрагируют на встряхивателе в течение 20 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр со слоем безводного сернокислого натрия в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Экстракцию повторяют еще два раза с порциями ацетона по 30 $см^3$ в течение 20 мин. Экстракты объединяют. Колбу ополаскивают небольшим количеством растворителя, растворитель переносят на фильтр. Объединенный экстракт доводят до метки ацетоном и перемешивают.

Для количественного определения ипродиона проводят разбавление экстракта. С этой целью 1 $см^3$ экстракта переносят в мерную колбу на 100 см3, доводят ацетоном до метки, перемешивают и используют раствор для хроматографирования. В испаритель хроматографа вводят 2-4 $мм^3$ анализируемого раствора.

9.2. Условия хроматографирования

Условия хроматографирования могут варьироваться в зависимости от типа прибора (табл. 3).

Таблица 3

Режим хроматографического определения ипродиона на газожидкостном хроматографе «Цвет-800» с ДПР и насадочной колонкой

Показатели	Значения	
Неподвижная фаза	5% SE-30	5% XE-60
Рабочая шкала усилителя, Ом	$32x\ 10^{10}$	$32x\ 10^{10}$
Температура, °С:		
термостата колонок	170	190
испарителя	190	240
детектора	230	260
Скорость потока газа-носителя (азот), $см^3$/мин	45	40
Абсолютное время удерживания, мин	3,75	2,47
Линейный диапазон детектирования, нг	1-10	1-10

9.3. Обработка результатов

Фактический расход препарата на 1 т семян рассчитывают по формуле

$$X = \frac{H_{пр} \cdot A \cdot V \cdot K \cdot 100}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot P \cdot 1000 \cdot k}, \quad (2)$$

где X – содержание препарата в семенном материале, кг/т (л/т);

$H_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм (mB·мин);

$H_{пр}$ – высота (площадь) пика анализируемой пробы, мм (mB·мин);

A – количество стандарта, введенное в хроматограф, нг;

V – конечный объем экстракта с учетом разбавления, $см^3$;

V_1 – объем аликвоты, введенной в хроматограф, $мм^3$;

P – масса пробы семян, г;

K – поправочный коэффициент для перевода количества действующего вещества в количество препарата;

k – среднее значение определения ипродиона (см. по табл. 2);

100 – коэффициент для перевода значения полноты извлечения из процентов в безразмерную величину;

1000 – коэффициент для перерасчета содержания ипродиона на 1 т семян.

Полноту обработки рассчитывают как соотношение фактического содержания препарата в семенах к рекомендуемой норме расхода и выражают в процентах.

10. Проверку приемлемости результатов параллельных определений, оформление и оперативный контроль качества результатов измерений осуществляют в соответствии с порядком, представленным в приложении.

11. Разработчики

А.А. Красных, И.Н. Горина, ФГБНУ «ВНИИЗР» (Воронежская область).

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОЛНОТЫ И РАВНОМЕРНОСТИ ПРОТРАВЛИВАНИЯ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА ПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ МЕФЕНОКСАМА

Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают процедуру измерений массовой доли мефеноксама в обработанных семенах подсолнечника методом газожидкостной хроматографии.

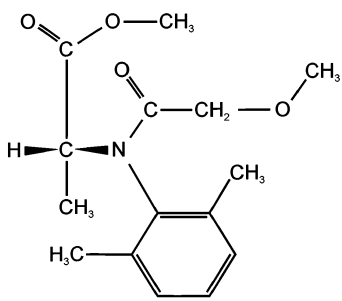
Протравители системного действия на основе мефеноксама рекомендованы для борьбы с патогенами из класса оомицетов и низших грибов из порядка *Peronosporales*, поражающими семена и проростки подсолнечника. Препараты обеспечивают защиту всходов от ложной мучнистой росы и пероноспороза. Период защитного действия в среднем составляет 12 недель. Рекомендуемая норма расхода по действующему веществу – 1050 г/т.

Название действующего вещества по ИСО: мефеноксам, металаксил М.

Название действующего вещества по ИЮПАК: метил-N-(метоксиацетил) -N-(2,6-ксилил)-DL-аланинат.

Эмпирическая формула: $C_{15}H_{21}NO_4$.

Структурная формула:



Молекулярная масса: 279,3.

Мефеноксам относится к классу фениламидов (группа ацилаланинов). Представляет собой кристаллическое вещество белого или бежевого цвета. Температура плавления 71-72°С, кипения – 295,9°С. Растворимость (25°С): в воде – 8,4 г/л, в этаноле – 400 г/л, в ацетоне – 450 г/л, в толуоле – 340 г/л, в н-гексане – 11 г/л, в н-октаноле – 68 г/л.

Препарат малотоксичен (3 класс опасности). $ЛД_{50}$ для крыс – 669 мг/кг. Оказывает слабое раздражающее действие на кожу кроликов. Не обладает отрицательными хроническими эффектами.

В Российской Федерации для мефеноксама установлены следующие гигиенические нормативы: ВДСД – 0,08 мг/кг массы тела человека, ПДК в почве – 0,05 мг/кг, ПДК в воде водоемов (санитарно-токсикологический) – 0,001 мг/дм^3, ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м^3, ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,02 мг/м^3, МДУ в семенах подсолнечника и подсолнечном масле – 0,1 мг/кг.

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности Р=0,95 не превышает значений, приведенных в табл. 1, 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, %
Полнота обработки				
20-2000	5	7	8	18
Равномерность обработки				
60-480	6	8	10	20

Таблица 2

Полнота извлечения мефеноксама, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для n=20, P=0,95

Предел обнаружения, мг/кг (г/т)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Полнота обработки				
20	20-2000	92,7	3,55	3,34
Равномерность обработки				
60	60-480	89,6	3,24	3,05

2. Метод измерений

Основан на определении содержания мефеноксама методом газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора после экстракции действующего вещества из семенного материала органическим растворителем. Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Полноту обработки оценивают по фактическому содержанию препарата в 1 т посевного материала, равномерность – по величине коэффициента вариации содержания пестицида в отдельных семенах.

Присутствие других пестицидов, применяемых для предпосевной обработки семян подсолнечника, на результат измерений не влияет.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Газожидкостный хроматограф с ТИД и насадочной колонкой.
Весы аналитические ВЛ-210, ГОСТ Р 53228-2008.
Весы лабораторные ВЛТЭ-500, ГОСТ Р 53228-2008.
Колбы мерные вместимостью 25 и 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.
Микрошприц МШ-10, ТУ 2-833-106.
Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, ГОСТ 29227-91.

Пробирки мерные с пробками на шлифах емкостью 10 $см^3$, ГОСТ 1770-74Е.

Цилиндры мерные вместимостью 50 или 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт мефеноксама с содержанием д. в. 99,0%.

Азот, ос.ч., в баллонах с редуктором, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.

Водород газообразный, ГОСТ 3022-80.

Калия перманганат, ч.д.а., ГОСТ 20490-75.

Калий углекислый, х.ч., ГОСТ4221-76.

Натрий сернокислый безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166-76.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-1-1001-73.

Воронки лабораторные стеклянные, ГОСТ 25336-82Е.

Колбы плоскодонные на шлифах вместимостью 100 или 250 $см^3$, ГОСТ 25336-82Е.

Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% SE-30 на хроматоне N-супер (0,16-0,20 мм).

Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% XE-60 на интертоне N-супер (0,16-0,20 мм).

Установка ультразвуковая «Серьга», ТУ 3.836.008.

Фильтры бумажные, белая лента, ТУ 6-09-1678-86.

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими и метрологическими характеристиками; возможно использование реактивов с более высокой квалификацией.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами

по ГОСТ 12.1.007-76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313-03 и ГН 2.2.5.2308-07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004-90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения методом газожидкостной хроматографии в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик с опытом работы, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и экспериментально подтвердивший соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 3 приложения.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• приготовление растворов и подготовку проб к анализу осуществляют при температуре 20±5°С и относительной влажности воздуха не более 80%;

• измерения на газовом хроматографе проводят в соответствии с условиями, рекомендованными технической документацией к прибору.

7. Отбор и хранение проб

Отбор проб и подготовку средних образцов проводят в соответствии с ГОСТ 12036-85 «Семена сельскохозяйственных культур. Правила приемки и методы отбора проб» и МУ № 2051-79 «Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов».

Пробы семян хранят в тканевой или бумажной упаковке при комнатной температуре без доступа прямого солнечного света.

8. Подготовка к определению

8.1. Подготовка и очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Ацетон перегоняют над перманганатом калия и прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

8.2. Подготовка и кондиционирование колонок для ГЖХ

Готовую насадку засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе азота в течение 8-10 ч при температуре на 20°С ниже предельного значения для выбранной фазы.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Основной раствор с концентрацией мефеноксама 100 мкг/см^3

Навеску 10 мг аналитического стандарта мефеноксама помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в ацетоне, доводят до метки и перемешивают. Полученный стандартный раствор с концентрацией действующего вещества 100 мкг/см^3 можно хранить в холодильнике в течение трех месяцев при температуре 4-6°С.

8.3.2. Раствор № 1 с концентрацией мефеноксама 2 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 2 см^3 основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.3. Раствор № 2 с концентрацией мефеноксама 4 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 4 см^3 основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.4. Раствор № 3 с концентрацией мефеноксама 6 мкг/см^3

В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 0,6 см^3 основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.5. Раствор № 4 с концентрацией мефеноксама 10 мкг/см^3

В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 1 см^3 основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.4. Построение градуировочного графика

Градуировочные характеристики устанавливают методом абсолютной калибровки по четырем рабочим растворам для градуировки. В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 градуировочных растворов, приготовленных по п. 8.3, и анализируют в соответствии с п. 9.2. Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение площади (высоты) пика. Строят градуировочный график зависимости площади (высоты) пика в mВ·мин (мм) от концентрации мефеноксама в градуировочном растворе в мкг/см^3. Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \qquad (1)$$

где С – аттестованное значение массовой концентрации мефеноксама в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации мефеноксама в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.} = 10\%$ при Р = 0,95).

8.5. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводится в соответствии с требованиями технической документации.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция мефеноксама из семян

9.1.1. При определении полноты протравливания

Навеску семян (10 г) помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ с притертой пробкой, добавляют 30-40 $см^3$ ацетона и экстрагируют в аппарате для встряхивания в течение 30 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр со слоем безводного сернокислого натрия в мерную колбу емкостью 100 $см^3$. Экстракцию повторяют дважды, заливая семена 30 $см^3$ ацетона и встряхивая соответственно 30 и 15 мин. Колбу 2-3 раза тщательно ополаскивают небольшим количеством ацетона, который переносят на фильтр. При экстракции фунгицида в ультразвуковой установке извлечение вещества проводят в два этапа объемом растворителя по 50 $см^3$: первый этап – обработка ультразвуком в течение 15 мин, второй – 5-10 мин. Объединенный экстракт доводят до метки ацетоном и перемешивают.

В мерную колбу на 25 $см^3$ отбирают 1 $см^3$ экстракта, доводят до метки ацетоном, перемешивают; конечная концентрация мефеноксама при этом должна составлять приблизительно 4-5 мкг/$см^3$ (если содержание протравителя в семенах низкое, разбавление первичных экстрактов не производят). Полученный раствор используют для хроматографирования. В испаритель хроматографа вводят 2-3 $мм^3$ анализируемого раствора.

9.1.2. При определении равномерности протравливания

Каждое из отобранных 40 семян взвешивают на весах с точностью до 0,001 г, помещают в пробирку со шлифом, заливают 10 $см^3$ ацетона и закрывают пробкой. Пробирки оставляют на 3 ч, периодически встряхивая (каждые 30 мин встряхивают в течение 1 мин) или помещают на 10-15 мин в УЗ-установку. Содержимое пробирок перемешивают. Полученные экстракты используют для хроматографирования. В испаритель хроматографа вводят 2-3 $мм^3$ анализируемого раствора.

9.2. Условия хроматографирования

Условия хроматографирования могут варьироваться в зависимости от типа прибора (табл. 3).

Таблица 3

Условия хроматографирования на газовом хроматографе «Цвет-800» с ТИД и насадочной колонкой длиной 1000 мм

Показатели	Значения	
Неподвижная фаза	5% SE-30	5% XE-60
Рабочая шкала усилителя, Ом	$64x10^{10}$	$64x10^{10}$
Температура, °С:		
термостата колонок	190	200
испарителя	240	250
переходной камеры	300	310
Объемный расход, $см^3$/мин:		
газа-носителя (азот)	35	35
водорода	18	18
воздуха	180	170
Абсолютное время удерживания, мин	1,75	3,00
Линейный диапазон детектирования, нг	4-16	4-16

9.3. Обработка результатов

9.3.1. При определении полноты протравливания

Фактический расход препарата на 1 т семян рассчитывают по формуле

$$X = \frac{H_{пр} \cdot A \cdot V \cdot K \cdot 100}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot P \cdot 1000 \cdot k}, \qquad (2)$$

где X – содержание препарата в семенном материале, кг/т (л/т);

$H_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм (mB·мин);

$H_{пр}$ – высота (площадь) пика анализируемой пробы, мм (mB·мин);

A – количество стандарта, введенное в хроматограф, нг;

V – конечный объем экстракта с учетом разбавления, $см^3$;

V_1 – объем аликвоты, введенной в хроматограф, $мм^3$;

P – масса пробы семян, г;

K – поправочный коэффициент для перевода количества действующего вещества в количество препарата;

k – среднее значение определения мефеноксама (см. по табл. 2);

100 – коэффициент для перевода значения полноты извлечения из процентов в безразмерную величину;

1000 – коэффициент для перерасчета содержания мефеноксама на 1 т семян.

Полноту обработки рассчитывают как соотношение фактического содержания препарата в семенах к рекомендуемой норме расхода и выражают в процентах.

9.3.2. При определении равномерности протравливания

По каждому семени отдельно проводят расчет содержания препарата в 1 т семенного материала (x_i) по формуле (2).

О равномерности распределения препарата по семенам судят по величине коэффициента вариации, который рассчитывают по формуле

$$C_V = \frac{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{n-1} \cdot \bar{x}} \cdot 100\%. \qquad (3)$$

В преобразованном виде для выборки в 40 семян (n = 40) формула (3) имеет вид:

$$C_V = \frac{16\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}}, \qquad (3а)$$

C_V – коэффициент вариации, %;

x_i – расчетное содержание препарата в семенном материале по конкретному семени, вычисленное по формуле (2), кг/т (л/т);

$\bar{x}$ – среднеарифметическое значение содержания препарата для выборки в 40 семян, кг/т (л/т).

Равномерность распределения пестицида по семенам считают однородной при коэффициенте вариации не более 20%, удовлетворительной, если C_V больше 20%, но меньше 30%, и неудовлетворительной при значениях коэффициента вариации более 30%.

10. Проверку приемлемости результатов параллельных определений, оформление и оперативный контроль качества результатов измерений осуществляют в соответствии с порядком, представленным в приложении.

11. Разработчик

И.Н. Горина, ФГБНУ «ВНИИЗР» (Воронежская область).

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОЛНОТЫ ПРОТРАВЛИВАНИЯ СЕМЯН ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР ДВУХКОМПОНЕНТНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ ПРОТИОКОНАЗОЛА И ТЕБУКОНАЗОЛА

Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают процедуру измерений массовой доли протиоконазола и тебуконазола в протравленных семенах зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии.

Двухкомпонентные препараты на основе протиоконазола и тебуконазола используются для предпосевной обработки семян зерновых культур против комплекса болезней (твердая, пыльная, стеблевая головня; гельминтоспориозная, фузариозная, ризок-тониозная корневые гнили; септориоз, сетчатая и красно-бурая пятнистость, плесневение семян).

Расход пестицидов при обработке семян по протиоконазолу – 37,5-50,0 г/т, по тебуконазолу – 22,5-30,0 г/т.

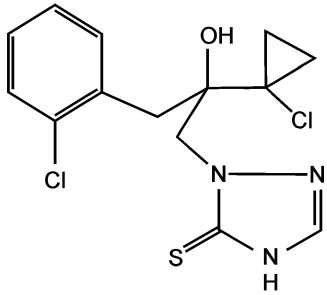
Протиоконазол

Название действующего вещества по ИСО: протиоконазол.

Название вещества по ИЮПАК: (RS)-2-[2-(1-хлорциклопропил)-3-(2-хлорфенил)-2-гидроксипропил]-2,4-дигидро-1,2,4-триазол-3-тионе.

Эмпирическая формула: $C_{14}H_{15}Cl_2N_3OS$.

Структурная формула:



Молекулярная масса: 344,3.

Протиоконазол относится к классу азолов (группа триазолинтионы). Представляет собой бесцветное или светло-бежевое твердое вещество без запаха. Температура плавления 139,1-144,5°С. Давление паров при 20°С: $<4 \cdot 10^{-7}$ Па. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log P = 4,16 (pH 4), 3,82 (pH 7) и 2,0 (pH 9). Растворимость (г/дм^3) при 20°С: ацетон - > 250, этилацетат - > 250, дихлорметан – 88, ацетонитрил – 69; растворимость в воде – 0,005 (pH 4), 0,3 (pH 8) и 2,0 (pH 9).

Вещество стабильно при хранении на воздухе, а также в кислой (DT_{50}=120 дней) и щелочной (DT_{50} = >1 года) средах. В присутствии света в водных фотолитических условиях протиоконазол достаточно быстро деградирует с периодом полураспада 47,7 ч. При поступлении в растение протиоконазол очень быстро метаболируется до более устойчивого соединения – протиоконазол-дестио.

Протиоконазол – фунгицид системного действия из группы ингибиторов синтеза эргостерина. Вещество обладает защитным, искореняющим и лечебным действием. При протравливании семян защищает последние от заражения твердой и пыльной головней, фузариозной корневой гнилью.

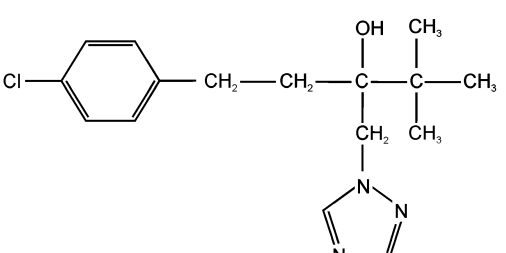
Тебуконазол

Название действующего вещества по ИСО: тебуконазол.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (RS)–4,4–диметил–3–(1H–1,2,4–триазол–1–илметил)–1–n–хлорфенилпентан–3–ол.

Эмпирическая формула: $C_{16}H_{22}ClNO_3$.

Структурная формула:



Молекулярная масса: 307,8.

Тебуконазол относится к классу азолов (группа 1,2,4-триазолы). Вещество представляет собой бесцветные кристаллы с температурой

плавления 104,7°С. Растворимость в органических растворителях (20°С, г/дм^3): в гексане – 1, н-пропаноле – 100, толуоле – 100, дихлорметане – 500. Растворимость в воде (20°С) – 32 мг/дм^3. Устойчив к гидролизу: T_{05} в воде (20°С) > 1 года.

Относится к 3 классу опасности для человека по ингаляционной токсичности.

Наиболее эффективно тебуконазолсодержащие пестициды подавляют головневые грибы, а также возбудителей корневых гнилей и плесневения семян.

В Российской Федерации установлены следующие гигиенические нормативы:

• для протиоконазола: ДСД массы тела человека – 0,05 мг/кг, ОДК в почве – 0,1 мг/кг, ПДК в воде водоемов – 0,03 мг/дм^3, ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3, ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,02 мг/м^3, МДУ в зерне хлебных злаков – 0,5 мг/кг;

• для тебуконазола: ДСД массы тела человека – 0,03 мг/кг, ОДК в почве – 0,4 мг/кг, ПДК в воде водоемов – 0,025 мг/дм^3, ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,3 мг/м^3, ПДК в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3, МДУ в зерне хлебных злаков – 0,2 мг/кг.

1. Погрешность измерений

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, 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, %
Протиоконазол				
4-96	6	7	10	20
Тебуконазол				
2-80	6	7	10	20

Таблица 2

Полнота извлечения протиоконазола и тебуконазола, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для n=20, P=0,95

Предел обнаружения, мг/кг (г/т)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Протиоконазол				
4	4-96	89,4	5,00	2,39
Тебуконазол				
2	2-80	90,8	4,71	2,26

2. Метод измерений

Основан на одновременном извлечении протиоконазола и тебуконазола из семенного материала органическим растворителем и последующем анализировании с применением газожидкостной хроматографии. Определение содержания протиоконазола осуществляют с использованием электронно-захватного детектора, тебуконазола – термоионного. Количественный анализ проводят методом абсолютной калибровки. Определению может мешать присутствие других фунгицидных протравителей из класса азолов. Полноту обработки оценивают по фактическому содержанию препарата в 1 т посевного материала.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Газожидкостный хроматограф с ЭЗД и ТИД, предназначенный для работы с насадочной колонкой.

Весы аналитические ВЛ-210, ГОСТ Р 53228-2008.

Весы лабораторные ВЛТЭ-500, ГОСТ Р 53228-2008.

Колбы мерные вместимостью 25 и 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.

Микрошприц МШ-10, ТУ 2-833-106.

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, ГОСТ 29227-91.

Цилиндры мерные вместимостью 50 или 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.

3.2. Реактивы

Азот, ос.ч., в баллонах с редуктором, ГОСТ 9293-74.
Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.
Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-76 .
Калия перманганат, ч.д.а., ГОСТ 20490-75.
Калий углекислый, х.ч., ГОСТ4221-76.
Натрий сернокислый безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166-76.
Протиоконазол, аналитический стандарт, 99,9%.
Тебуконазол, аналитический стандарт, 99,0%.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-1-1001-73.
Воронки лабораторные стеклянные, ГОСТ 25336-82Е.
Дистиллятор ДЭ-10 или аналогичный.
Испаритель ротационный вакуумный ИР-1 или аналогичный, ТУ25-11917-74.
Инструментарий для подготовки проб (пинцет, шпатель и др.).
Колбы плоскодонные на шлифах вместимостью 100 или 250 $см^3$, ГОСТ 25336-82Е.
Колбы-концентраторы вместимостью 100 $см^3$, ГОСТ 25336-82.
Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой – 5% OV-17 на хроматоне N-супер (0,125-0,16 мм).
Колонка стеклянная насадочная (длина 2 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой – 5% OV-17 на хроматоне N-супер (0,125-0,16 мм).
Установка ультразвуковая «Серьга», ТУ 3.836.008.
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении.
Фильтры бумажные, белая лента, ТУ 6-09-1678-86.

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими и метрологическими характеристиками; возможно использование реактивов с более высокой квалификацией.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства по-жаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313-03 и ГН 2.2.5.2308-07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004-90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения методом газожидкостной хроматографии в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик с опытом работы, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и экспериментально подтвердивший соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 3 приложения.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• приготовление растворов и подготовку проб к анализу осуществляют при температуре 20±5°С и относительной влажности воздуха не более 80%.

• измерения на газовом хроматографе проводят в соответствии с условиями, рекомендованными технической документацией к прибору.

7. Отбор и хранение проб

Отбор проб и подготовку средних образцов проводят в соответствии с ГОСТ 12036-85 «Семена сельскохозяйственных культур. Правила приемки и методы отбора проб» и МУ № 2051-79 «Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной про-

дукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов».

Пробы семян хранят в тканевой или бумажной упаковке при комнатной температуре без доступа прямого солнечного света.

8. Подготовка к определению

8.1. Подготовка и очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Ацетон перегоняют над перманганатом калия и прокаленным карбонатом калия (на 1 $дм^3$ ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

8.2. Подготовка и кондиционирование колонок для ГЖХ

Готовую насадку засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе азота в течение 8-10 ч при температуре на 20°С ниже предельного значения для выбранной фазы.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Основной раствор с концентрацией протиоконазола 100 мкг/$см^3$

Точную навеску 10 мг аналитического стандарта протиоконазола помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в ацетоне, доводят до метки и перемешивают. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6°С в течение трех месяцев.

8.3.2. Раствор № 1 с концентрацией протиоконазола 2 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 2 $см^3$ основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.3. Раствор № 2 с концентрацией протиоконазола 4 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 4 $см^3$ основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.4. Раствор № 3 с концентрацией протиоконазола 8 мкг/$см^3$

В мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ вносят 0,8 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.5. Раствор № 4 с концентрацией протиоконазола 12 мкг/$см^3$

В мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ вносят 1,2 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.6. Основной раствор с концентрацией тебуконазола 100 $мкг/см^3$

Точную навеску 10 мг аналитического стандарта тебуконазола помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в ацетоне, доводят до метки и перемешивают. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6°С в течение трех месяцев.

8.3.7. Раствор № 1 с концентрацией тебуконазола 1 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 1 $см^3$ основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.8. Раствор № 2 с концентрацией тебуконазола 2 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 2 $см^3$ основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.9. Раствор № 3 с концентрацией тебуконазола 5 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 5 $см^3$ основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.10. Раствор № 4 с концентрацией тебуконазола 10 $мкг/см^3$

В мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ вносят 1 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

Градуировочные растворы с концентрацией протиоконазола 2, 4, 8 и 12 $мкг/см^3$ и тебуконазола 1, 2, 5 и 10 $мкг/см^3$ могут храниться в холодильнике не более одной недели.

8.4. Построение градуировочного графика

Градуировочные характеристики устанавливают методом абсолютной калибровки по четырем рабочим растворам для градуировки. В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ градуировочных растворов, приготовленных по п. 8.3, и анализируют в соответствии с п. 9.2. Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение площади (высоты) пика. Строят градуировочные графики зависимости площади (высоты) пика в mВ·мин (мм) от концентрации протиоконазола и тебуконазола в градуировочных растворах в $мкг/см^3$. Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \qquad (1)$$

где С – аттестованное значение массовой концентрации протиоконазола (тебуконазола) в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации протиоконазола (тебуконазола) в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.} = 10\%$ при $P = 0{,}95$).

8.5. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводится в соответствии с требованиями технической документации.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция протиоконазола и тебуконазола из семян

Навеску семян (25 г) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 с притертой пробкой, добавляют 30 см^3 ацетона и 10 см^3 дистиллированной воды и экстрагируют в аппарате для встряхивания в течение 30 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр со слоем безводного сернокислого натрия в мерную колбу емкостью 100 см^3. Экстракцию повторяют еще дважды, заливая семена каждый раз 30 см^3 ацетона и встряхивая 30 и 15 мин соответственно. Колбу 2-3 раза тщательно ополаскивают небольшим количеством экстрагента, который переносят на фильтр. Объединенный экстракт доводят до метки ацетоном и перемешивают.

При экстракции фунгицидов в ультразвуковой установке извлечение действующего вещества проводят в два этапа: первый – экспозиция семян 15 мин в смеси 10 см^3 дистиллированной воды и 40 см^3 ацетона, второй – десятиминутная экспозиция в ацетоне.

Полученный экстракт используют для хроматографирования. В испаритель хроматографа вводят 2-4 мм^3 анализируемого раствора.

При низком содержании действующих веществ в экстракте проводят концентрирование последнего, для чего 10-15 $см^3$ экстракта переносят в грушевидную колбу-концентратор и выпаривают досуха на вакуумно-ротационном испарителе при температуре не выше 40°С. Сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ ацетона. Раствор используют для хроматографирования.

9.2. Условия хроматографирования

Условия хроматографирования могут варьироваться в зависимости от типа прибора (табл. 3).

Для количественного определения тебуконазола целесообразно дополнительно проводить анализ с использованием термоионного детектора и насадочной колонки длиной 1000 мм с фазой % OV-17 на хроматоне N-супер (0,125-0,16 мм).

Таблица 3

Условия хроматографирования на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» с насадочной колонкой

Показатели	Значения	
Детектор	ЭЗД	ТИД
Длина колонки, мм	2000	1000
Температура, °С:		
термостата колонок	250	250
испарителя	250	260
детектора	290	300
Объемный расход, $см^3$/мин:		
газа-носителя (азот)	35	25
водорода	-	13
воздуха	-	160
Абсолютное время удерживания, мин:		
протиоконазола	3,1	-
тебуконазола	1,4	2,7
Линейный диапазон детектирования, нг:		
протиоконазола	4-24	-
тебуконазола	2-20	1-15

9.3. Обработка результатов

Фактический расход протравителя на 1 т семян рассчитывают по каждому действующему веществу по формуле

$$X = \frac{H_{пр} \cdot A \cdot V \cdot K \cdot 100}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot P \cdot 1000 \cdot k}, \quad (2)$$

где X – содержание препарата в семенном материале, кг/т (л/т);

$H_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм (mB·мин);

$H_{пр}$ – высота (площадь) пика анализируемой пробы, мм (mB·мин);

A – количество стандарта, введенное в хроматограф, нг;

V – конечный объем экстракта с учетом разбавления, $см^3$;

V_1 – объем аликвоты, введенной в хроматограф, $мм^3$;

P – масса пробы семян, г;

K – поправочный коэффициент для перевода количества действующего вещества в количество препарата;

k – среднее значение определения протиоконазола или тебуконазола (см. по табл. 2);

100 – коэффициент для перевода значения полноты извлечения из процентов в безразмерную величину;

1000 – коэффициент для перерасчета содержания вещества на 1 т семян.

Количество препарата вычисляют по каждому действующему веществу отдельно.

Полноту обработки рассчитывают как соотношение фактического содержания препарата в семенах к рекомендуемой норме расхода и выражают в процентах.

10. Проверку приемлемости результатов параллельных определений, оформление результатов и оперативный контроль качества результатов измерений осуществляют в соответствии с порядком, представленным в приложении.

11. Разработчик

И.Н. Горина, ФГБНУ «ВНИИЗР» (Воронежская область).

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОЛНОТЫ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ ДРАЖИРОВАННЫХ И ИНКРУСТИРОВАННЫХ СЕМЯН САХАРНОЙ СВЕКЛЫ ПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ ТЕФЛУТРИНА

Вводная часть

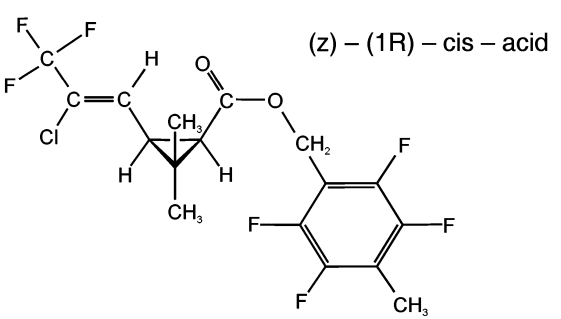
Настоящие методические указания устанавливают процедуру измерений массовой доли тефлутрина в дражированных и инкрустированных семенах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии.

Препараты на основе тефлутрина используют для предпосевной обработки семян сахарной свеклы против проволочников. Расход инсектицидов по тефлутрину составляет 3,3-5,8 кг/т для инкрустированных семян, 6-8 г/п.е. – для дражированных.

Название действующего вещества по ИСО: тефлутрин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2,3,5,6-тетрафлуоро-4-метилбензил (1RS,3RS)-3-[(Z)-2-хлоро-3,3,3-трифлуоропроп-1-енил]-2,2-диметил-циклопропанекарбоксилат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{17}H_{14}ClF_7O_2$.

Молекулярная масса: 418,7.

Тефлутрин относится к классу пиретроидов. Представляет собой белое кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления 44,6°С. Плотность 1,48 г/см^3 (25°С). Давление паров: 8,4 мПа (25°С),

50 мПа (40°С). Растворимость в воде (25°С) – 0,02 мг/дм^3. Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 21°С): ацетон, гексан, толуол, дихлорметан, этилацетат – более 500, метанол – 263. Стабилен при 15-25°С в течение как минимум девяти месяцев. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} logP = 6,4. Вещество стабильно к гидролизу в водных растворах при pH 5-7 более 30 дней; при pH 9 в течение 30 дней гидролизуется около 7% вещества. При pH 7 в водных растворах, облучаемых солнечным светом, в течение 31 дня потери вещества составляют 27-30%.

Тефлутрин – инсектицид контактного и кишечного действия. Эффективно подавляет развитие комплекса почвенных вредителей (особенно из отрядов жесткокрылых, двукрылых и чешуекрылых). Малоподвижен в почве. T_{05} в почве – один-три месяца.

В Российской Федерации для тефлутрина установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,005 мг/кг массы тела человека, ОДК в почве – 0,14 мг/кг, ПДК в воде водоемов – 0,02 мг/дм^3, ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,07 мг/м^3, ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,0005 мг/м^3, МДУ в сахарной свекле – 0,05 мг/кг.

1. Погрешность измерений

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, 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон определяемых концентраций, г/п.е. (г/кг)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, %
Драженированные семена				
0,25-20	4	5	6	13
Инкрустированные семена				
0,125-10	5	6	7	17

Таблица 2

Полнота извлечения тефлутрина, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата (для n = 20, P = 0,95)

Предел обнаружения, г/п.е. (г/кг)	Диапазон определяемых концентраций, г/п.е. (г/кг)	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Драженированные семена				
0,25	0,25-20	95,6	3,53	1,65
Инкрустированные семена				
0,125	0,125-10	92,0	2,58	2,09

2. Метод измерений

Основан на извлечении тефлутрина из семенного материала органическим растворителем и последующем анализировании с применением газожидкостной хроматографии. Количественное содержание тефлутрина определяют методом абсолютной калибровки с использованием электронно-захватного детектора. Полноту обработки оценивают по фактическому содержанию действующего вещества в 1 т посевного материала для инкрустированных семян и в 100 000 шт. драже (1 посевная единица) для драженированных семян.

Присутствие других пестицидов, используемых для обработки семян сахарной свеклы, на результаты измерений не влияет.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Газожидкостный хроматограф с ЭЗД с пределом детектирования по линдану $2,0 \times 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с насадочной колонкой.

Весы аналитические ВЛ-210, ГОСТ Р 53228-2008.

Весы лабораторные ВЛТЭ-500, ГОСТ Р 53228-2008.

Колбы мерные вместимостью 25 и 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц МШ-10 вместимостью 10 $мм^3$, ТУ 2-833-106.

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, ГОСТ 20292-82.

Цилиндры мерные вместимостью 50 или 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

3.2. Реактивы

Азот, о.с.ч., в баллонах с редуктором, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.

Калия перманганат, ГОСТ 20490-75.

Калий углекислый, х.ч., ГОСТ4221-76.

Натрий сернокислый безводный, ч.д.а., свежепрокаленный, ГОСТ 4166-76.

Тефлутрин, аналитический стандарт, 99,0%.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-1-1001-73.

Инструментарий для подготовки проб (пинцет, шпатель и др.).

Ультразвуковая ванна с рабочей частотой 35 кГц.

Воронки для фильтрования стеклянные конусные, ГОСТ 25336-82.

Колбы конические плоскодонные с пришлифованной пробкой вместимостью 100 или 250 $см^3$, ГОСТ 23932-90.

Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% SE-30 на хроматоне N-супер (0,16-0,2 мм).

Колонка стеклянная насадочная (длина 2 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 3% OV-1 на хромосорбе W-HP (0,16-0,2 мм).

Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении.

Фильтры бумажные, белая лента, ТУ 6-091678-86.

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими и метрологическими характеристиками; возможно использование реактивов с более высокой квалификацией.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаро-

тушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313-03 и ГН 2.2.5.2308-07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004-90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения методом газожидкостной хроматографии в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 3 приложения.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха 20±5°С и относительной влажности не более 80%;

• выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Отбор и хранение проб

Отбор проб и подготовку средних образцов проводят в соответствии с ГОСТ 22601.0-77 «Семена сахарной свеклы. Правила приемки и методы отбора проб» и МУ № 2051-79 «Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов». Пробы семян хранят в тканевой или бумажной упаковке при комнатной температуре без доступа прямого солнечного света.

8. Подготовка к определению

8.1. Подготовка и очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Ацетон

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

8.2. Подготовка и кондиционирование колонок для ГЖХ

Готовую насадку засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе азота в течение 8-10 ч при температуре на 20°С ниже предельного значения для выбранной фазы.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Основной раствор с концентрацией тефлутрина 100 мкг/$см^3$

Точную навеску 10 мг аналитического стандарта тефлутрина помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в ацетоне, доводят до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6°С в течение трех месяцев.

8.3.2. Раствор № 1 с концентрацией тефлутрина 0,5 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 0,5 $см^3$ основного раствора и доводят до метки ацетоном.

8.3.3. Раствор № 2 с концентрацией тефлутрина 2 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 2 $см^3$ основного раствора и доводят до метки ацетоном.

8.3.4. Раствор № 3 с концентрацией тефлутрина 5 мкг/$см^3$

В мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ вносят 0,5 $см^3$ основного раствора и доводят до метки ацетоном.

8.3.5. Раствор № 4 с концентрацией тефлутрина 10 мкг/$см^3$

В мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ вносят 1 $см^3$ основного раствора и доводят до метки ацетоном.

8.4. Построение градуировочного графика

Градуировочные характеристики устанавливают методом абсолютной калибровки по четырем рабочим растворам для градуировки. В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ градуировочных растворов, приготовленных по п. 7.3, и анализируют в соответствии с п. 9.2. Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение площади (высоты) пика. Строят градуировочный график зависимости площади (высоты) пика в mВ·мин (мм) от концентрации тефлутрина в градуировочном растворе в мкг/$см^3$. Градуи-

ровочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \leq \lambda_{контр.}, \qquad (1)$$

где С – аттестованное значение массовой концентрации тефлутрина в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации тефлутрина в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.} = 10$ % при Р = 0,95).

8.5. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводятся в соответствии с требованиями технической документации.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция тефлутрина из семенного материала

9.1.1. Экстракция тефлутрина из дражированных семян

Пробу из 100 шт. дражированных семян помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ с притертой пробкой, добавляют 50 $см^3$ ацетона и оставляют в темном месте на 24 ч. Затем проводят экстракцию инсектицида в аппарате для встряхивания или в ультразвуковой ванне. Извлечение тефлутрина ультразвуком осуществляют в течение 15 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр со слоем безводного сернокислого натрия в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Экстракцию повторяют еще раз с 50 $см^3$ ацетона при десятиминутном экспонировании в УЗ-установке. Колбу 2-3 раза тщательно ополаскивают небольшим количеством экстрагента, который переносят на фильтр. Объединенный экстракт доводят до метки ацетоном и перемешивают.

При экстракции тефлутрина в механическом встряхивателе извлечение действующего вещества проводят в два этапа растворителем

(по 50 $см^3$): первый этап – встряхивание в течение 30 мин, второй – 15 мин.

Перед хроматографированием проводят разбавление объединенного экстракта. Для этого в мерную колбу на 25 $см^3$ отбирают 2-3 $см^3$ экстракта, доводят до метки ацетоном и перемешивают; конечная концентрация тефлутрина при этом должна составлять приблизительно 5-6 $мкг/см^3$.

9.1.2. Экстракция тефлутрина из инкрустированных семян

Навеску семян 2 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ с притертой пробкой, добавляют 50 $см^3$ ацетона и экстрагируют в УЗ-установке в течение 15 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр со слоем безводного сернокислого натрия в мерную колбу емкостью 100 $см^3$. Экстракцию повторяют еще раз, заливая семена 50 $см^3$ ацетона и обрабатывая ультразвуком 10 мин. Колбу два-три раза тщательно ополаскивают небольшим количеством ацетона, который переносят на фильтр. Объединенный экстракт доводят до метки и перемешивают.

При извлечении инсектицида в механическом встряхивателе осуществляют двукратное последовательное встряхивание проб в течение 60 и 15 мин с объемом 50 $см^3$ ацетона на каждом этапе. В мерную колбу на 25 $см^3$ отбирают 1-1,5 $см^3$ объединенного экстракта, доводят до метки ацетоном и перемешивают.

Полученный раствор используют для хроматографирования. В испаритель хроматографа вводят 2-3 $мм^3$ анализируемого раствора.

9.2. Условия хроматографирования

Условия хроматографирования могут варьироваться в зависимости от типа прибора (табл. 3).

Таблица 3

Условия хроматографирования на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» с электронно-захватным детектором и насадочной колонкой длиной 1000 мм

Показатели	Значения	
Неподвижная фаза	5% SE-30	3% OV-1
Температура, °С:		
термостата колонок	200	190
испарителя	240	220

Продолжение табл. 3

Показатели	Значения	
детектора	300	290
Объемный расход газа-носителя (азот), $см^3$/мин	30	30
Абсолютное время удерживания, мин	1,4	4,9
Линейный диапазон детектирования, нг	1-20	1-20

9.3. Обработка результатов анализа

9.3.1. При определении в дражированных семенах

Содержание препарата в дражированных семенах рассчитывают по формуле

$$X_{др.} = \frac{H_{пр} \cdot A \cdot V \cdot 100}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot 1000 \cdot k}, \qquad (2)$$

где $X_{др.}$ – содержание действующего вещества в дражированных семенах, г/п.е.

$H_{ст}$ – площадь (высота) пика стандарта, mB·мин (мм);

$H_{пр}$ – площадь (высота) пика анализируемой пробы, mB·мин (мм);

A – количество стандарта, введенное в хроматограф, нг;

V – конечный объем экстракта с учетом разбавления, $см^3$;

V_1 – объем аликвоты, введенной в хроматограф, $мм^3$;

k – среднее значение полноты извлечения тефлутрина (см. по табл. 2);

100 – коэффициент для перевода значения полноты извлечения из процентов в безразмерную величину;

1000 – коэффициент для перерасчета содержания тефлутрина на 1 п.е. семян.

9.3.2. При определении в инкрустированных семенах

Для инкрустированных семян формула расчета имеет следующий вид:

$$X_{ин.} = \frac{H_{пр} \cdot A \cdot V \cdot K \cdot 100}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot P \cdot 1000 \cdot k}, \qquad (3)$$

где $X_{ин.}$ – содержание препарата в инкрустированных семенах, л/т;

P – масса пробы семян, г;

1000 – коэффициент для перерасчета содержания препарата на 1 т семян;

К – поправочный коэффициент для перевода количества действующего вещества в количество препарата.

Полноту обработки рассчитывают как соотношение фактического содержания препарата в семенах к рекомендуемой норме расхода и выражают в процентах.

10. Проверку приемлемости результатов параллельных определений, оформление и оперативный контроль качества результатов измерений осуществляют в соответствии с порядком, представленным в приложении.

11. Разработчики

И.Н. Горина, В.С Агибалова, ФГБНУ «ВНИИЗР» (Воронежская область).

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОЛНОТЫ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА ИНСЕКТИЦИДНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ ТИАМЕТОКСАМА

Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают процедуру измерений массовой доли тиаметоксама в семенах подсолнечника методом газожидкостной хроматографии.

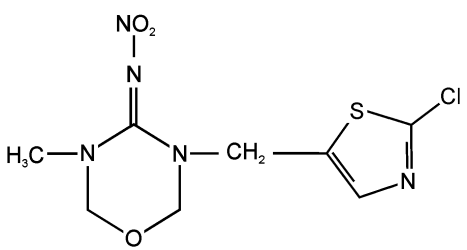
Тиаметоксам – инсектицид контактного, кишечного и системного действия, применяемый против основных видов насекомых – вредителей сельскохозяйственных культур. В Российской Федерации пестициды на основе этого вещества зарегистрированы в качестве препаратов для предпосевной обработки семян сахарной свеклы, подсолнечника, рапса, горчицы, пшеницы от комплекса почвенных и наземных вредителей всходов.

Название действующего вещества по ИСО: тиаметоксам.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 5-метил-3-(2-хлортиазол-5илметил)1,3,5-оксадиазинан-4-илиден-N-нитроамин.

Эмпирическая формула: $C_8 H_{10} Cl NO_3 S$.

Структурная формула:



Молекулярная масса: 291,7.

Тиаметоксам относится к классу неоникотиноидов. Представляет собой кристаллический порошок без запаха. Температура плавления 139,1°С. Давление пара (25°С) 6,6 х 10^{-6} Па. Растворимость (г/л, 25°С): вода – 4,1, ацетонитрил – 78, дихлорметан – 43, ацетон – 42,5, этилацетат – 5,7, этанол – 3,2, толуол – 0,6, н-октанол – 0,6, гек-

сан – 0,0002. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} logP = -0,13.

Стабильность к гидролизу при 25°С: DT_{50} при pH 5 и 7 больше одного года; при pH 9 – 4,2 дня. В присутствии света в водных фотолитических условиях тиаметоксам быстро деградирует с периодом полураспада 2,3 дня. Основной метаболит тиаметоксама: ЦГА 322704.

Препарат малотоксичен (3 класс опасности). Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс 15,63 мг/кг, острая дермальная токсичность (LD_{50}) – > 2000 мг/кг. LD_{50} для пчел – 0,024 мкг на одну особь. CK_{50} для дождевых червей > 1000 мг/кг почвы. LC_{50} для рыб – > 1000 мг/л (96 ч). Инсектицид не токсичен для птиц, дафний, земляных червей, почвенных микроорганизмов и токсичен для пчел.

В Российской Федерации для тиаметоксама установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,015 мг/кг массы тела человека, ОДК в почве – 0,2 мг/кг, ПДК в воде водоемов – 0,01 мг/дм^3, ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,4 мг/м^3, ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3, МДУ в сахарной свекле и подсолнечнике (семена, масло) – 0,05 мг/кг.

1. Погрешность измерений

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, 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, %
670-5000	5	7	8	18

Таблица 2

Полнота извлечения тиаметоксама, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для n=20, P=0,95

Предел обнаружения, мг/кг (г/т)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
670	670-5000	89,3	5,1	2,4

2. Метод измерений

Основан на экстракции тиаметоксама из семенного материала с последующим количественным определением действующего вещества методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации ионов. Расчет расхода препарата на 1 т семян производят с учетом поправочного коэффициента. Присутствие других пестицидов, применяемых для предпосевной обработки семян подсолнечника, на результат измерений не влияет.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет-800» с ДПР и насадочной колонкой.

Весы аналитические ВЛ-210, ГОСТ Р 53228-2008.

Весы лабораторные ВЛТЭ-500, ГОСТ Р 53228-2008.

Колбы мерные вместимостью 25 и 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.

Микрошприц МШ-10, ТУ 2-833-106.

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, ГОСТ 29227-91.

Пробирки мерные с пробками на шлифах вместимостью 10-20 $см^3$, ГОСТ 25336-82.

Цилиндры мерные вместимостью 50 или 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.

3.2. Реактивы

Азот, ос.ч., в баллонах с редуктором, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.

Калия перманганат, ч.д.а., ГОСТ 20490-75.

Калий углекислый, х.ч., ГОСТ4221-76.

Натрий сернокислый безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166-76.

Тиаметоксам, аналитический стандарт с содержанием д. в. 99,5%.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-1-1001-73.

Воронки лабораторные стеклянные, ГОСТ 25336-82Е.

Колбы плоскодонные на шлифах вместимостью 100 или 250 $см^3$, ГОСТ 25336-82Е.

Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% OV-17 на интертоне N-супер (0,125-0,16 мм).

Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% SE-30 на хроматоне N-AW ДМСS (0,16-0,2 мм).

Палочки стеклянные, ГОСТ 25336-82.

Установка ультразвуковая «Серьга», ТУ 3.836.008.

Фильтры бумажные, белая лента, ТУ 6-09-1678-86.

Штативы для пробирок.

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими и метрологическими характеристиками; возможно использование реактивов с более высокой квалификацией.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313-03 и ГН 2.2.5.2308-07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004-90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения методом газожидкостной хроматографии в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик с опытом работы, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и экспериментально подтвердивший соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 3 приложения.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• приготовление растворов и подготовку проб к анализу осуществляют при температуре 20±5°С и относительной влажности воздуха не более 80%;

• измерения на газовом хроматографе проводят в соответствии с условиями, рекомендованными технической документацией к прибору.

7. Отбор и хранение проб

Отбор проб и подготовку средних образцов проводят в соответствии с ГОСТ 12036-85 «Семена сельскохозяйственных культур. Правила приемки и методы отбора проб» и МУ № 2051-79 «Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов».

Пробы семян хранят в тканевой или бумажной упаковке при комнатной температуре без доступа прямого солнечного света.

8. Подготовка к определению

8.1. Подготовка и очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Ацетон перегоняют над перманганатом калия и прокаленным карбонатом калия (на 1 $дм^3$ ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

8.2. Подготовка и кондиционирование колонок для ГЖХ

Готовую неподвижную фазу засыпают в стеклянную хроматографическую колонку, уплотняют под вакуумом в соответствии с прави-

лами. Колонку устанавливают в термостате хроматографа и, не подсоединяя к детектору, стабилизируют в токе азота SE-30 в течение 8-10 ч при температуре 280°С, OV-17 –17-20 ч при температуре 250°С.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Основной раствор с концентрацией тиаметоксама 100 мкг/см^3

Точную навеску 10 мг аналитического стандарта тиаметоксама помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в ацетоне, доводят до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6°С в течение трех месяцев.

8.3.2. Раствор № 1 с концентрацией тиаметоксама 1 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1 см^3 основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.3. Раствор № 2 с концентрацией тиаметоксама 2 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 2 см^3 основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.4. Раствор № 3 с концентрацией тиаметоксама 5 мкг/см^3

В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 0,5 см^3 основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.5. Раствор № 4 с концентрацией тиаметоксама 10 мкг/см^3

В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 1 см^3 основного раствора и доводят объем ацетоном.

Градуировочные растворы с концентрацией тиаметоксама 1, 2, 5 и 10 мкг/см^3 могут храниться в холодильнике не более одной недели.

8.4. Построение градуировочного графика

Градуировочные характеристики устанавливают методом абсолютной калибровки по четырем рабочим растворам для градуировки. В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 градуировочных растворов, приготовленных по п. 8.3, и анализируют в соответствии с п. 9.2. Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение площади (высоты) пика. Строят градуировочный график зависимости площади (высоты) пика в mВ·мин (мм) от концентрации тиаметоксама в градуировочном растворе в мкг/см^3. Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хрома-

тографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \qquad (1)$$

где С – аттестованное значение массовой концентрации тиаметоксама в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации тиаметоксама в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.} = 10\%$ при Р=0,95).

8.5. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводится в соответствии с требованиями технической документации.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция тиаметоксама из семян

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 10 г семян, приливают 40 см^3 ацетона, закрывают колбу пробкой и экстрагируют тиаметоксам в течение 30 мин в аппарате для встряхивания или 10 мин в ультразвуковой установке. Экстракт фильтруют в мерную колбу на 100 см^3 через бумажный фильтр со слоем безводного сернокислого натрия. Экстракцию повторяют дважды порциями ацетона по 30 мл в режиме встряхивания по 15 мин или обработки ультразвуком – по 4-5 мин. Растворы фильтруют в мерную колбу с первичным экстрактом. После последней экстракции коническую колбу ополаскивают небольшим количеством экстракта. Растворитель переносят на фильтр. Объединенный экстракт доводят до метки и перемешивают.

Для количественного анализа проводят разбавление, для чего 1,5 см^3 экстракта помещают в мерную колбу емкостью 100 см^3, доводят растворителем до метки, перемешивают и используют для хроматографирования (расчетная концентрация тиаметоксама должна со-

ставлять приблизительно 5 мкг/см^3). В испаритель хроматографа вводят 2-4 мм^3 раствора.

9.2. Условия хроматографирования

Условия хроматографирования могут варьироваться в зависимости от типа прибора (табл. 3).

Таблица 3

Режим хроматографирования на хроматографе «Цвет-800», снабженном ДПР и насадочной колонкой длиной 1000 мм

Показатели	Значения	
Неподвижная фаза	5% OV-17	5% SE-30
Рабочая шкала усилителя, Ом	128 х 10^{10}	128 х 10^{10}
Температура, °С:		
термостата колонок	200	200
испарителя	230	220
детектора	290	280
Скорость потока газа-носителя (азот), см^3/мин	40	38
Абсолютное время удерживания, с	190	95
Линейный диапазон детектирования, нг	2,5-15	2,5-15

9.3. Обработка результатов

Фактический расход препарата на 1 т семян рассчитывают по формуле

$$X = \frac{H_{пр} \cdot A \cdot V \cdot K \cdot 100}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot P \cdot 1000 \cdot k}, \qquad (2)$$

где X – содержание препарата в семенном материале, кг/т (л/т);

$H_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм (мВ·мин);

$H_{пр}$ – высота (площадь) пика анализируемой пробы, мм (мВ·мин);

A – количество стандарта, введенное в хроматограф, нг;

V – конечный объем экстракта с учетом разбавления, см^3;

V_1 – объем аликвоты, введенной в хроматограф, мм^3;

P – масса пробы семян, г;

K – поправочный коэффициент для перевода количества действующего вещества в количество препарата;

k – среднее значение определения тиаметоксама (см. по табл. 2);

100 – коэффициент для перевода значения полноты извлечения из процентов в безразмерную величину;

1000 – коэффициент для перерасчета содержания тиаметоксама на 1 т семян.

Полноту обработки рассчитывают как соотношение фактического содержания препарата в семенах к рекомендуемой норме расхода и выражают в процентах.

10. Проверку приемлемости результатов параллельных определений, оформление и оперативный контроль качества результатов измерений осуществляют в соответствии с порядком, представленным в приложении.

11. Разработчик

И.Н. Горина, ФГНУ «ВНИИЗР» (Воронежская область).

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОЛНОТЫ ОБРАБОТКИ ДРАЖИРОВАННЫХ И ИНКРУСТИРОВАННЫХ СЕМЯН САХАРНОЙ СВЕКЛЫ ПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ ТИАМЕТОКСАМА

Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают процедуру измерений массовой доли тиаметоксама в дражированных и инкрустированных семенах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии.

Препараты на основе тиаметоксама используют для предпосевной обработки семян сахарной свеклы против комплекса вредителей всходов.

Расход инсектицидов по тиаметоксаму для инкрустированных семян – 2,8-4,9 кг/т, дражированных – 10-45 г/п.е.

Характеристика тиаметоксама приведена ранее.

1. Погрешность измерений

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, 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон определяемых концентраций, г/п.е. (г/кг)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, %
Дражированные семена				
1-64	4	5	6	13
Инкрустированные семена				
0,5-16	5	6	7	17

Таблица 2

Полнота извлечения тиаметоксама, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата (для n=20, P=0,95)

Предел обнаружения, г/п.е. (г/т)	Диапазон определяемых концентраций, г/п.е. (г/т)	Среднее значение определения, % (n=20)	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего результата, ± % (n=20, P=0,95)
Дражированные семена				
1	1-64	92,1	5,34	1,95
Инкрустированные семена				
0,5	0,5-16	90,7	5,82	2,78

2. Метод измерений

Основан на извлечении тиаметоксама из семенного материала органическим растворителем и последующем анализировании с применением газожидкостной хроматографии. Количественное содержание тиаметоксама определяют методом абсолютной калибровки с использованием электронно-захватного детектора. Полноту обработки оценивают по фактическому содержанию действующего вещества в 1 т посевного материала для инкрустированных семян и в 100 000 шт. драже (1 посевная единица) – для дражированных.

Присутствие других пестицидов, используемых для обработки семян сахарной свеклы, на результат измерений не влияет.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Газожидкостный хроматограф с ЭЗД с пределом детектирования по Линдану – 2 х 10^{-14} г/с, предназначенный для работы с насадочной колонкой.

Весы аналитические ВЛ-210, ГОСТ Р 53228-2008.

Весы лабораторные ВЛТЭ-500, ГОСТ Р 53228-2008.

Колбы мерные вместимостью 25 и 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц МШ-10 вместимостью 10 $мм^3$, ТУ 2-833-106.

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, ГОСТ 20292-82.

Пробирки мерные с пробками на шлифах емкостью 10-20 $см^3$, ГОСТ 25336-82.

Цилиндры мерные вместимостью 50 или 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

3.2. Реактивы

Азот, о.с.ч., в баллонах с редуктором, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.

Калий марганцевокислый, ГОСТ 20490-75.

Калий углекислый, х.ч., ГОСТ4221-76.

Натрий сернокислый безводный, ч.д.а., свежепрокаленный, ГОСТ 4166-76.

Тиаметоксам, аналитический стандарт, 99,5%.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-1-1001-73.

Инструментарий для подготовки проб (пинцет, шпатель и др.).

Ультразвуковая ванна с рабочей частотой 35 кГц.

Воронки для фильтрования стеклянные конусные, ГОСТ 25336-82.

Колбы конические плоскодонные с пришлифованной пробкой вместимостью 100 или 250 $см^3$, ГОСТ 23932-90.

Колонка стеклянная насадочная (длина1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% SE-30 на хроматоне N-супер (0,125-0,160 мм).

Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении.

Фильтры бумажные, белая лента, ТУ 6-091678-86.

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими и метрологическими характеристиками; возможно использование реактивов с более высокой квалификацией.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313-03 и ГН 2.2.5.2308-07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004-90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения методом газожидкостной хроматографии в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и экспериментально подтвердивший соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 3 приложения.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха 20±5°С и относительной влажности не более 80%;

• измерения на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Отбор и хранение проб

Отбор проб и подготовку средних образцов проводят в соответствии с ГОСТ 22601.0-77 «Семена сахарной свеклы. Правила приемки и методы отбора проб» и МУ № 2051-79 «Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов».

Пробы семян хранят в тканевой или бумажной упаковке при комнатной температуре без доступа прямого солнечного света.

8. Подготовка к определению

8.1. Подготовка и очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками.

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

8.2. Подготовка и кондиционирование колонок для ГЖХ

Готовую насадку засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе азота в течение 8-10 ч при температуре на 20°С ниже предельного значения для выбранной фазы.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Основной раствор с концентрацией тиаметоксама 100 $мкг/см^3$

Навеску 10 мг аналитического стандарта тиаметоксама помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в ацетоне, доводят до метки и перемешивают. Стандартный раствор с концентрацией действующего вещества 100 $мкг/см^3$ можно хранить в холодильнике в течение трех месяцев.

8.3.2. Раствор № 1 с концентрацией тиаметоксама 2 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 2 $см^3$ основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.3. Раствор № 2 с концентрацией тиаметоксама 5 $мкг/см^3$

В мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ вносят 0,5 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.4. Раствор № 3 с концентрацией тиаметоксама 10 $мкг/см^3$

В мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ вносят 1 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.5. Раствор № 4 с концентрацией тиаметоксама 15 $мкг/см^3$

В мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ вносят 1,5 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

Градуировочные растворы с концентрацией тиаметоксама 2, 5, 10 и 15 $мкг/см^3$ могут храниться в холодильнике не более одной недели.

8.4. Построение градуировочного графика

Градуировочные характеристики устанавливают методом абсолютной калибровки по четырем рабочим растворам для градуировки. В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 градуировочных растворов, приготовленных по п. 8.3, и анализируют в соответствии с п. 9.2. Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение площади (высоты) пика. Строят градуировочный график зависимости площади (высоты) пика в mВ·мин (мм) от концентрации тиаметоксама в градуировочном растворе в мкг/см^3. Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \qquad (1)$$

где С – аттестованное значение массовой концентрации тиаметоксама в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации тиаметоксама в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.} = 10\%$ при Р=0,95).

8.5. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводятся в соответствии с требованиями технической документации.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция тиаметоксама из семенного материала

9.1.1. Экстракция тиаметоксама из дражированных семян

Пробу из 100 шт. дражированных семян помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 с притертой пробкой, добавляют 50 см^3 ацетона и оставляют в темном месте на 2 ч. Затем проводят экстрак-

цию инсектицида в аппарате для встряхивания в течение 30 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр со слоем безводного сернокислого натрия в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Экстракцию повторяют еще раз с 50 см^3 ацетона при 15-минутном встряхивании. Колбу 2-3 раза тщательно ополаскивают небольшим количеством экстрагента, который переносят на фильтр. Объединенный экстракт доводят до метки ацетоном и перемешивают.

При экстракции тиаметоксама в ультразвуковой установке извлечение действующего вещества проводят в два этапа объемом растворителя по 50 см^3: первый – обработка ультразвуком в течение 15 мин, второй – 10 мин.

Перед хроматографированием проводят разбавление объединенного экстракта. Для этого в мерную колбу на 25 см^3 отбирают 1-2 см^3 экстракта, доводят до метки ацетоном и перемешивают; конечная концентрация тиаметоксама при этом должна составлять приблизительно 10 мкг/см^3.

9.1.2. Экстракция тиаметоксама из инкрустированных семян

Навеску семян 2 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 с притертой пробкой, добавляют 40 см^3 ацетона и экстрагируют в аппарате для встряхивания в течение 30 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр со слоем безводного сернокислого натрия в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Экстракцию повторяют дважды с 30 см^3 ацетона при 15-минутном встряхивании. Колбу 2-3 раза тщательно ополаскивают небольшим количеством ацетона, который переносят на фильтр. Объединенный экстракт доводят до метки и перемешивают.

При извлечении инсектицида ультразвуком осуществляют трехкратное экспонирование проб в УЗ-установке в течение 15, 10 и 5 мин с объемом ацетона 40, 30 и 30 см^3 соответственно.

В мерную колбу на 25 см^3 отбирают 1-1,5 см^3 экстракта, доводят до метки ацетоном и перемешивают.

Полученный раствор используют для хроматографирования. В испаритель хроматографа вводят 2-3 мм^3 анализируемого раствора.

9.2. Условия хроматографирования

Условия хроматографирования могут варьироваться в зависимости от типа прибора (табл. 3).

Таблица 3

Условия хроматографирования на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» с электронно-захватным детектором и насадочной колонкой длиной 1000 мм

Показатели	Значения	
	режим 1	режим 2*
Температура, °С:		
термостата колонок	200	190
испарителя	240	230
детектора	300	290
Объемный расход газа-носителя (азот), $см^3$/мин	30	30
Абсолютное время удерживания, мин	3,0	3,4
Линейный диапазон детектирования, нг	4-32	4-32

* Режим 2 представлен для случаев, когда в обработанных семенах присутствует тефлутрин.

9.3. Обработка результатов

9.3.1. При определении в дражированных семенах.

Содержание препарата в дражированных семенах рассчитывают по формуле

$$X_{др.} = \frac{H_{пр} \cdot A \cdot V \cdot 100}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot 1000 \cdot k}, \qquad (2)$$

где $X_{др.}$ – содержание препарата в дражированных семенах, г/п.е.

$H_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм (mB·мин);

$H_{пр}$ – высота (площадь) пика анализируемой пробы, мм (mB·мин);

A – количество стандарта, введенное в хроматограф, нг;

V – конечный объем экстракта с учетом разбавления, $см^3$;

V_1 – объем аликвоты, введенной в хроматограф, $мм^3$;

k – среднее значение определения тиаметоксама (см. по табл. 2);

100 – коэффициент для перевода значения полноты извлечения из процентов в безразмерную величину;

1000 – коэффициент для перерасчета содержания тиаметоксама на 1 п.е. семян.

9.3.2. При определении в инкрустированных семенах.

Для инкрустированных семян формула расчета имеет следующий вид:

$$X_{ин.} = \frac{Н_{пр} \cdot А \cdot V \cdot К \cdot 100}{Н_{ст} \cdot V_1 \cdot Р \cdot 1000 \cdot k}, \quad (3)$$

где $X_{ин.}$ – содержание препарата в инкрустированных семенах, л/т;

Р – масса пробы семян, г;

1000 – коэффициент для перерасчета содержания препарата на 1 т семян;

k – поправочный коэффициент для перевода количества действующего вещества в количество препарата.

Полноту обработки рассчитывают как соотношение фактического содержания препарата в семенах к рекомендуемой норме расхода и выражают в процентах.

10. Проверку приемлемости результатов параллельных определений, оформление результатов и оперативный контроль качества результатов измерений осуществляют в соответствии с порядком, представленным в приложении.

11. Разработчики

И.Н. Горина, В.С. Агибалова, ФГБНУ «ВНИИЗР» (Воронежская область).

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОЛНОТЫ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН КУКУРУЗЫ ПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ ФИПРОНИЛА

Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают процедуру измерений массовой доли фипронила в семенах кукурузы методом газожидкостной хроматографии.

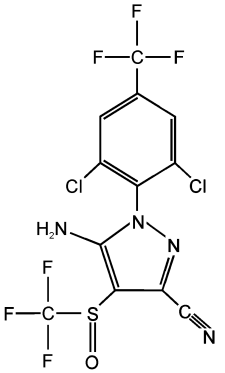
Фипронилсодержащие инсектициды используют для предпосевной обработки семян кукурузы против проволочников.

Название действующего вещества по ИСО: фипронил.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 5-амино-1-(2,6-дихлоро- α,α,α-трифлуоро-п-толил) -4-трифлуорометилсульфинил-пиразол-3-карбонитрил.

Эмпирическая формула: $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$.

Структурная формула:



Молекулярная масса: 437,0.

Фипронил относится к классу фенилпиразолов. Представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 200-201°С. Растворимость в воде 2 мг/дм^3, в ацетоне – > 50%. Фипронил относится к среднетоксичным пестицидам: $ЛД_{50}$ – для крыс дерм. >2000 мг/кг, для кряквы – >2150 мг/кг, для фазана – 31 мг/кг, $СК_{50}$ (мг/дм^3) – для японского карпа 0,34 (96 ч), для дафний – 19 (48 ч). Не раздражает кожу, слабо раздражает глаза.

Гигиенические нормативы для фипронила: ДСД массы тела человека – 0,0002 мг/кг, ПДК в почве – 0,05 мг/кг, ПДК в воде водоемов – 0,001 мг/дм^3, ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,1 мг/ м^3, ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,0001 мг/ м^3, МДУ в кукурузе – не нормирован.

1. Погрешность измерений

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, 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, %
60-1250	5	7	8	18

Таблица 2

Полнота извлечения фипронила, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для n=20, P=0,95

Предел обнаружения, мг/кг (г/т)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
60	60-1250	94,0	3,2	1,5

2. Метод измерений

Основан на экстракции фипронила из обработанного семенного материала органическим растворителем с последующим определением методом газожидкостной хроматографии с использованием ДПР. Фактическое содержание препарата рассчитывают на 1 т семян.

Присутствие других пестицидов, близких по области применения, на результат измерений не влияет.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Газожидкостный хроматограф с ДПР и насадочной колонкой.
Весы аналитические ВЛ-210, ГОСТ Р 53228-2008.
Весы лабораторные ВЛТЭ-500, ГОСТ Р 53228-2008.
Колбы мерные емкостью 25 и 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.
Микрошприц МШ-10, ТУ 2-833-106.
Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, ГОСТ 29227-91.
Пробирки мерные с пробками на шлифах вместимостью 10-20 $см^3$, ГОСТ 25336-82.
Цилиндры мерные вместимостью 50 или 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.

3.2. Реактивы

Азот, ос.ч., в баллонах с редуктором, ГОСТ 9293-74.
Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.
Калия перманганат, ч.д.а., ГОСТ 20490-75.
Калий углекислый, х.ч., ГОСТ 4221-76.
Натрий сернокислый безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166-76.
Фипронил, аналитический стандарт, 99,9%

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-1-1001-73.
Воронки лабораторные стеклянные, ГОСТ 25336-82Е.
Колбы плоскодонные на шлифах вместимостью 100 или 250 $см^3$, ГОСТ 25336-82Е.
Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% SE-30 на хроматоне N-супер (0,16-0,2 мм).
Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% ХЕ-60 на хроматоне N-AW ДМСS (0,16-0,2 мм).

Установка ультразвуковая «Серьга», ТУ 3.836.008.
Фильтры бумажные, белая лента, ТУ 6-09-1678-86.
Штативы для пробирок.

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими и метрологическими характеристиками; возможно использование реактивов с более высокой квалификацией.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313-03 и ГН 2.2.5.2308-07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004-90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения методом газожидкостной хроматографии в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик с опытом работы, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и экспериментально подтвердивший соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 3 приложения.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• приготовление растворов и подготовку проб к анализу осуществляют при температуре 20±5°С и относительной влажности воздуха не более 80%;

• измерения на газовом хроматографе проводят в соответствии с условиями, рекомендованными технической документацией к прибору.

7. Отбор и хранение проб

Отбор проб и подготовку средних образцов проводят в соответствии с ГОСТ 12036-85 «Семена сельскохозяйственных культур. Правила приемки и методы отбора проб» и МУ № 2051-79 «Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов».

Пробы семян хранят в тканевой или бумажной упаковке при комнатной температуре без доступа прямого солнечного света.

8. Подготовка к определению

8.1. Подготовка и очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Ацетон перегоняют над перманганатом калия и прокаленным карбонатом калия (на 1дм^3 ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

8.2. Подготовка и кондиционирование колонок для ГЖХ

Готовую неподвижную фазу засыпают в стеклянную хроматографическую колонку, уплотняют под вакуумом в соответствии с правилами. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота в режиме ХЕ-60 в течение 8-10 ч при температуре 240°С, SE-30 – при 280°С.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Основной раствор с концентрацией фипронила 100 мкг/см^3

Основной раствор фипронила с содержанием 100 мкг/см^3 готовят растворением 10 мг вещества в ацетоне в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Раствор можно хранить в холодильнике при температуре 4-6°С не более трех месяцев.

8.3.2. Раствор № 1 с концентрацией фипронила 0,1 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,1 см^3 основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.3. Раствор № 2 с концентрацией фипронила 0,5 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 0,5 $см^3$ основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.4. Раствор № 3 с концентрацией фипронила 1 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 1 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.5. Раствор № 4 с концентрацией фипронила 2 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 2 $см^3$ основного раствора и доводят объем ацетоном.

Градуировочные растворы с концентрацией фипронила 0,1; 0,5; 1 и 2 мкг/$см^3$ могут храниться в холодильнике не более одной недели.

8.4. Построение градуировочного графика

Градуировочные характеристики устанавливают методом абсолютной калибровки по четырем рабочим растворам для градуировки. В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ градуировочных растворов, приготовленных по п. 8.3, и анализируют в соответствии с п. 9.2. Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение площади (высоты) пика. Строят градуировочный график зависимости площади (высоты) пика в mВ·мин (мм) от концентрации фипронила в градуировочном растворе в мкг/$см^3$. Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \qquad (1)$$

где С – аттестованное значение массовой концентрации фипронила в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации фипронила в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.}$ = 10% при Р=0,95).

8.5. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводится в соответствии с требованиями технической документации.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция фипронила из семян

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 10 г семян и добавляют 50 $см^3$ ацетона. Экстракцию проводят дважды в течение 30 мин на аппарате для встряхивания. Объем ацетона при повторной экспозиции – 50 $см^3$. Экстракты фильтруют в мерную колбу на 100 $см^3$ через бумажный фильтр со слоем безводного сернокислого натрия. После повторной экстракции колбу ополаскивают небольшим количеством ацетона, растворитель переносят на фильтр. Объединенный экстракт доводят до метки ацетоном и перемешивают.

Перед определением проводят разбавление экстракта, для чего 1 $см^3$ экстракта переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят ацетоном до метки, перемешивают и используют для хроматографирования. В испаритель хроматографа вводят 2-4 $мм^3$ раствора.

9.2. Условия хроматографирования

Условия хроматографирования могут варьироваться в зависимости от типа прибора (табл. 3).

Таблица 3

Режим хроматографирования на хроматографе «Цвет-800», снабженном ДПР и насадочной колонкой длиной 1 м

Показатели	Значения	
Неподвижная фаза	5% SE-30	5% XE-60
Рабочая шкала усилителя, Ом	32×10^{10}	32×10^{10}
Температура, °С:		
термостата колонок	180	190
испарителя	220	220
детектора	270	270
Скорость потока газа-носителя (азот), $см^3$/мин	42	42
Абсолютное время удерживания, с	202	195
Линейный диапазон детектирования, нг	0,5-5	0,5-5

9.3. Обработка результатов анализа

Фактический расход препарата на 1 т семян рассчитывают по формуле

$$X = \frac{H_{пр} \cdot A \cdot V \cdot K \cdot 100}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot P \cdot 1000 \cdot k}, \quad (2)$$

где X – содержание препарата в семенном материале, кг/т (л/т);

$H_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм (mВ·мин);

$H_{пр}$ – высота (площадь) пика анализируемой пробы, мм (mВ·мин);

A – количество стандарта, введенное в хроматограф, нг;

V – конечный объем экстракта с учетом разбавления, $см^3$;

V_1 – объем аликвоты, введенной в хроматограф, $мм^3$;

P – масса пробы семян, г;

K – поправочный коэффициент для перевода количества действующего вещества в количество препарата;

k – среднее значение определения фипронила (см. по табл. 2);

100 – коэффициент для перевода значения полноты извлечения из процентов в безразмерную величину;

1000 – коэффициент для перерасчета содержания фипронила на 1 т семян.

Полноту обработки рассчитывают как соотношение фактического содержания препарата в семенах к рекомендуемой норме расхода и выражают в процентах.

10. Проверку приемлемости результатов параллельных определений, оформление и оперативный контроль качества результатов измерений осуществляют в соответствии с порядком, представленным в приложении.

11. Разработчики

А.А. Красных, И.Н. Горина, ФГБНУ «ВНИИЗР» (Воронежская область).

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОЛНОТЫ ПРОТРАВЛИВАНИЯ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА ПРЕПАРАТАМИ НА ОСНОВЕ ФЛУТРИАФОЛА

Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают процедуру измерений массовой доли флутриафола в обработанных семенах подсолнечника методом газожидкостной хроматографии.

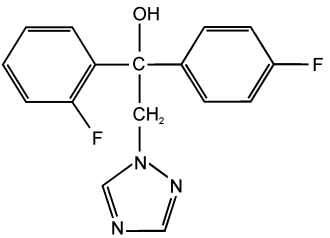
Фунгициды на основе флуатриафола применяются для обработки семян подсолнечника против фомопсиса, белой и серой гнили, плесневения семян. В комплексных протравителях флутриафол используется вместе с тебуконазолом, тиабендазолом, имазалилом.

Название действующего вещества по ИСО: флутриафол.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (RS)-2,4'–дифлуоро-α-(1H-1,2,4–триазол-1-илметил)бензгидриловый спирт.

Эмпирическая формула: $C_{16}H_{13}F_2N_3O$.

Структурная формула:



Молекулярная масса: 301,3.

Флутриафол относится к классу азолов (группа 1,2,4-триазолы). Представляет собой белое кристаллическое вещество. Температура плавления 130°С. Растворимость в воде 104 мг/дм^3, хорошо растворим в диметилсульфоксиде, этаноле, ацетоне и дихлорметане, нерастворим в метаноле. Достаточно устойчив. Флутриафол относится к 3-й группе опасности для пчел: $ЛД_{50}$ – 50 мкг на одну особь. Мало-

токсичен для птиц. $ЛД_{50}$ для крыс – 1140-1480 мг/кг, $Ск_{50}$ для рыб – 61-78 мг/дм^3 (96 ч).

В России установлены следующие гигиенические нормативы для флутриафола: ДСД массы тела человека – 0,01 мг/кг, ПДК в почве – 0,1 мг/кг, ПДК в воде водоемов – 0,006 мг/дм^3, ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м^3, ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,005 мг/м^3, МДУ в подсолнечнике (семена, масло) – 0,05 мг/кг.

1. Погрешность измерений

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, 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, %
7,5-100	5	7	8	18

Таблица 2

Полнота извлечения флутриафола, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для n=20, P=0,95

Предел обнаружения, мг/кг (г/т)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (г/т)	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
7,5	7,5-100	89,7	6,4	3,0

2. Метод измерений

Основан на определении содержания флутриафола методом газожидкостной хроматографии с использованием ТИД после его экс-

тракции из протравленных семян органическим растворителем. Для расчета фактического расхода препарата на 1 т семенного материала вводятся поправочные коэффициенты. Присутствие других пестицидов близких по химическому строению и области применения на результат измерений не влияет.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Газожидкостный хроматограф с ТИД и насадочной колонкой.
Весы аналитические ВЛ-210, ГОСТ Р 53228-2008.
Весы лабораторные ВЛТЭ-500, ГОСТ Р 53228-2008.
Колбы мерные вместимостью 25 и 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.
Микрошприц МШ-10, ТУ 2-833-106.
Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$, ГОСТ 29227-91.
Цилиндры мерные вместимостью 50 или 100 $см^3$, ГОСТ 23932-90.

3.2. Реактивы

Азот, ос.ч., в баллонах с редуктором, ГОСТ 9293-74.
Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.
Водород газообразный, ГОСТ 3022-80.
Калия перманганат, ч.д.а., ГОСТ 20490-75.
Калий углекислый, х.ч., ГОСТ4221-76.
Натрий сернокислый безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166-76.
Флутриафол, аналитический стандарт, 98,6%, ОСО 113-04-056-91.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-1-1001-73.
Воронки лабораторные стеклянные, ГОСТ 25336-82Е.
Колбы плоскодонные на шлифах вместимостью 100 или 250 $см^3$, ГОСТ 25336-82Е.
Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% SE-30 на хроматоне N-супер (0,16-0,20 мм).
Колонка стеклянная насадочная (длина 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с неподвижной фазой 5% OV-17 на интертоне N-супер (0,125-0,16 мм).

Палочки стеклянные, ГОСТ 25336-82

Стаканы химические стеклянные вместимостью 100 $см^3$, ГОСТ 6236-72

Установка ультразвуковая «Серьга», ТУ 3.836.008.

Фильтры бумажные, белая лента, ТУ 6-09-1678-86.

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими и метрологическими характеристиками; возможно использование реактивов с более высокой квалификацией.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313-03 и ГН 2.2.5.2308-07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004-90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения методом газожидкостной хроматографии в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик с опытом работы, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и экспериментально подтвердивший соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 3 приложения.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• приготовление растворов и подготовку проб к анализу осуществляют при температуре 20±5°С и относительной влажности воздуха не более 80%;

• измерения на газовом хроматографе проводят в соответствии с условиями, рекомендованными технической документацией к прибору.

7. Отбор и хранение проб

Отбор проб и подготовку средних образцов проводят в соответствии с ГОСТ 12036-85 «Семена сельскохозяйственных культур. Правила приемки и методы отбора проб» и МУ № 2051-79 «Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов».

Пробы семян хранят в тканевой или бумажной упаковке при комнатной температуре без доступа прямого солнечного света.

8. Подготовка к определению

8.1. Подготовка и очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Ацетон перегоняют над перманганатом калия и прокаленным карбонатом калия (на 1 $дм^3$ ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

8.2. Подготовка и кондиционирование колонок для ГЖХ

Готовую насадку засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом. Заполненную колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота в течение 8-10 ч при температуре на 20°С ниже предельного значения для выбранной фазы.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Основной раствор с концентрацией флутриафола 100 мкг/$см^3$

Точную навеску 10 мг аналитического стандарта флутриафола помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в ацетоне, доводят до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6°С в течение трех месяцев.

8.3.2. Раствор № 1 с концентрацией флутриафола 1 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 1 $см^3$ основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.3. Раствор № 2 с концентрацией флутриафола 2 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 2 см^3 основного раствора и доводят объем ацетоном.

8.3.4. Раствор № 3 с концентрацией флутриафола 5 мкг/см^3

В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 0,5 см^3 основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.3.5. Раствор № 4 с концентрацией флутриафола 10 мкг/см^3

В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 1 см^3 основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

Градуировочные растворы с концентрацией флутриафола 1, 2, 5 и 10 мкг/см^3 могут храниться в холодильнике не более одной недели.

8.4. Построение градуировочного графика

Градуировочные характеристики устанавливают методом абсолютной калибровки по четырем рабочим растворам для градуировки. В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 градуировочных растворов, приготовленных по п. 8.3, и анализируют в соответствии с п. 9.2. Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение площади (высоты) пика. Строят градуировочный график зависимости площади (высоты) пика в mВ·мин (мм) от концентрации флутриафола в градуировочном растворе в мкг/см^3. Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \qquad (1)$$

где С – аттестованное значение массовой концентрации флутриафола в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации флутриафола в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.} = 10\%$ при Р=0,95).

8.5. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводятся в соответствии с требованиями технической документации.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция флутриафола из семян

Навеску семян 10 г помещают в коническую колбу емкостью 250 $см^3$ с притертой пробкой, добавляют 50 $см^3$ ацетона и экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 30 мин. Содержимое колбы фильтруют методом декантации через складчатый бумажный фильтр со слоем безводного сернокислого натрия в мерную колбу емкостью 100 $см^3$. Экстракцию повторяют еще раз с 50 $см^3$ ацетона, встряхивая смесь в течение 30 мин. Колбу 2 раза тщательно ополаскивают ацетоном (по 5 $см^3$), смывы переносят на фильтр. Объединенный экстракт доводят до метки, тщательно перемешивают и используют для хроматографирования.

При использовании ультразвуковой установки семена заливают 50 $см^3$ ацетона, слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в течение 10 мин. Продолжительность повторной экстракции – 5 мин. Все остальные операции проводят аналогично экстракции в аппарате для встряхивания.

В испаритель хроматографа вводят 2-4 $мм^3$ анализируемого раствора. Анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю высоту пика.

9.2. Условия хроматографирования

Условия хроматографирования могут варьироваться в зависимости от типа прибора (табл. 3).

Таблица 3

Условия хроматографирования на газожидкостном хроматографе «Цвет-800» с термоионным детектором и насадочной колонкой длиной 1 м

Показатели	Значения	
Неподвижная фаза	5% SE-30	5% OV-17
Рабочая шкала усилителя, Ом	64×10^{10}	16×10^{10}

Продолжение табл. 3

Показатели	Значения	
Температура, °С:		
термостата колонок	200	240
испарителя	240	250
переходной камеры	300	300
Объемный расход, $см^3$/мин:		
газа-носителя (азот)	35	32
водорода	18	18
воздуха	175	175
Абсолютное время удерживания, мин	2,0	1,6
Линейный диапазон детектирования, нг	3-15	4-20

9.3. Обработка результатов анализа

Фактический расход препарата на 1 т семян рассчитывают по формуле

$$X = \frac{H_{пр} \cdot A \cdot V \cdot K \cdot 100}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot P \cdot 1000 \cdot k}, \qquad (2)$$

где X – содержание препарата в семенном материале, кг/т (л/т);

$H_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм (mВ·мин);

$H_{пр}$ – высота (площадь) пика анализируемой пробы, мм (mВ·мин);

A – количество стандарта, введенное в хроматограф, нг;

V – конечный объем экстракта с учетом разбавления, $см^3$;

V_1 – объем аликвоты, введенной в хроматограф, $мм^3$;

P – масса пробы семян, г;

K – поправочный коэффициент для перевода количества действующего вещества в количество препарата;

k – среднее значение определения флутриафола (см. по табл. 2);

100 – коэффициент для перевода значения полноты извлечения из процентов в безразмерную величину;

1000 – коэффициент для перерасчета содержания флутриафола на 1 т семян.

Полноту обработки рассчитывают как соотношение фактического содержания препарата в семенах к рекомендуемой норме расхода и выражают в процентах.

10. Проверку приемлемости результатов параллельных определений, оформление и оперативный контроль качества результатов измерений осуществляют в соответствии с порядком, представленным в приложении.

11. Разработчик

И.Н. Горина, ФГБНУ «ВНИИЗР» (Воронежская область).

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

где X_1, X_2 – результаты параллельных определений, г/п.е. (л/т);

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

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

2. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде ($\overline{X} \pm \Delta$) г/п.е. (л/т) при вероятности P=0,95, где $\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, г/п.е. (л/т);

Δ – граница абсолютной погрешности, г/п.е. (л/т).

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \qquad (2)$$

где δ – граница относительной погрешности (см. табл. 1), %.

3. 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».

3.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии измерений, анализируя один из градуировочных растворов, в соответствии с п. 8.4 методических указаний.

3.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа

Проводится методом добавок. Величина добавки

$$C_Д \geq \Delta_{л.X} + \Delta_{л,X'}, \quad (3)$$

где $\Delta_{л.X}$ ($\Delta_{л,X'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), г/п.е. (л/т). При этом:

$$\Delta_л = \pm 0,84\Delta, \quad (4)$$

где Δ – граница абсолютной погрешности г/п.е. (л/т);

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \quad (5)$$

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

Контрольный параметр процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X'} - \overline{X} - C_Д, \quad (6)$$

где $\overline{X'}$, $\overline{X}$, $C_Д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, величина добавки соответственно, г/п.е. (л/т).

Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л\overline{X'}} + \Delta^2_{л,\overline{X}}}. \quad (7)$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (К). Если результаты контроля процедуры удовлетворяют условию

$$\left|K_к\right| \leq K, \qquad (8)$$

то процедуру анализа признают удовлетворительной. При невыполнении условия (8) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры к их устранению.

3.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

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

$$\frac{2 \cdot \left|X_1 - X_2\right| \cdot 100}{\left(X_1 + X_2\right)} \leq \sigma_R, \qquad (9)$$

где X_1 и X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, г/п.е. (л/т);

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

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 3
Методические указания по определению полноты и равномерности предпосевной обработки семян подсолнечника препаратами на основе бифентрина 4
Методические указания по определению полноты протравливания семян подсолнечника препаратами на основе ипродиона 13
Методические указания по определению полноты и равномерности протравливания семян подсолнечника препаратами на основе мефеноксама 21
Методические указания по определению полноты протравливания семян зерновых культур двухкомпонентными препаратами на основе протиоконазола и тебуконазола 31
Методические указания по определению полноты предпосевной обработки дражированных и инкрустированных семян сахарной свеклы препаратами на основе тефлутрина 42
Методические указания по определению полноты предпосевной обработки семян подсолнечника инсектицидными препаратами на основе тиаметоксама 52
Методические указания по определению полноты обработки дражированных и инкрустированных семян сахарной свеклы препаратами на основе тиаметоксама 61
Методические указания по определению полноты предпосевной обработки семян кукурузы препаратами на основе фипронила . 70
Методические указания по определению полноты протравливания семян подсолнечника препаратами на основе флутриафола 78
Приложение 87

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КАЧЕСТВА ПРОТРАВЛИВАНИЯ СЕМЯН ЗЕРНОВЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ КУЛЬТУР ПЕСТИЦИДАМИ

Инструктивно-методическое издание

Редактор *Л.Т. Мехрадзе*
Обложка художника *П.В. Жукова*
Компьютерная верстка *Г.А. Прокопенковой*
Корректоры: *В.А. Белова, Н.А. Буцко*

fgnu@rosinformagrotech.ru

Подписано в печать 01.07.2015 Формат 60x84/16
Печать офсетная Бумага офсетная Гарнитура шрифта Arial
Печ. л. 5,75 Тираж 300 экз. Изд. заказ 64 Тип. заказ 283

Отпечатано в типографии ФГБНУ "Росинформагротех",
141261, пос. Правдинский Московской обл., ул. Лесная, 60

ISBN 978-5-7367-1101-7



gost.e-ecolog.ru