Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций действующих веществ пестицидов в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, семенах и масле рапса, зерне гороха, семенах и масле льна

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.3020—12; 4.1.3022—12; 4.1.3042—12; 4.1.3045—12

Издание официальное

Москва • 2013

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций действующих веществ пестицидов в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, семенах и масле рапса, зерне гороха, семенах и масле льна

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.3020—12; 4.1.3022—12; 4.1.3042—12; 4.1.3045—12

ББК 51.21+51.23
И37

И37 **Измерение** концентраций действующих веществ пестицидов в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, семенах и масле рапса, зерне гороха, семенах и масле льна: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—58 с.

ISBN 978—5—7508—1178—6

1. Разработаны сотрудниками ГНУ «Всероссийский НИИ защиты растений» Россельхозакадемии, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

2. Введены в действие с момента утверждения.

3. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

Содержание

Измерение остаточных количеств мепикват хлорида в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием: МУК 4.1.3020—12 4

Измерение остаточных количеств эсфенвалерата в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3022—12 20

Измерение остаточных количеств имазалила в зерне гороха методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3042—12 32

Измерение остаточных количеств тебуконазола в зерне гороха, семенах и масле льна методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3045—12 45

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
8 октября 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение остаточных количеств тебуконазола в зерне гороха, семенах и масле льна методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3045—12

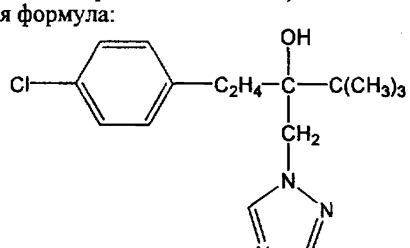
Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.085/01.00043/2012.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в зерне гороха, семенах и масле льна массовой концентрации тебуконазола в диапазоне концентраций 0,05—0,5 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: тебуконазол.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (RS)-1р-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил метил)пентан-3-ил.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{16}H_{22}ClN_3O$.

Молекулярная масса: 307,8.

Химически чистый препарат – бесцветное кристаллическое вещество.

Температура плавления: 105 °С.

Давление паров при 20 °С – 1,7 × 10^{-3} mPa.

Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log P = 3,7 (20 °С)

Растворимость: в воде при 20 °С – 36 мг/дм^3 (pH 5—9); гексане – < 0,1; изопропаноле, толуоле – 5—100; дихлорметане – > 200 (г/дм^3 при 20 °С).

Вещество стабильно на свету, при повышенной температуре и гидролизу в чистой воде.

Краткая токсикологическая характеристика

Класс токсичности по ВОЗ – III, ЕПА – II.

Острая оральная токсичность (LD_{50}) для крыс 4 000 мг/кг, дермальная – > 5 000 мг/кг.

Гигиенические нормативы: МДУ в кукурузе (зерно) – 0,1 мг/кг, в сое (зерно, масло) – 0,1 мг/кг.

Область применения

Системный фунгицид широкого спектра действия для борьбы с болезнями листьев и колосьев зерновых (фузариоз, септориоз, ржавчина, мучнистая роса и др.), серой гнилью виноградной лозы, некоторыми заболеваниями сои, рапса, подсолнечника и др. Используется как протравитель семян на зерновых.

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 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон измерений, массовая концентрация, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель промежуточной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение в условиях вариации факторов «время», «оператор» в одной лаборатории), $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$, %
Зерно гороха от 0,05 до 0,5 вкл.	7	9	12	25
Семена льна от 0,05 до 0,5 вкл.	7	8	11	23
Масло льна от 0,05 до 0,5 вкл.	7	8	11	23
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн.}$ при коэффициенте охвата $k = 2$				

Таблица 2

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

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Зерно гороха	0,05	0,05—0,5	80,5	4,7	4,3
Семена льна	0,05	0,05—0,5	78,8	4,6	4,2
Масло льна	0,05	0,05—0,5	79,4	4,2	3,8

2. Метод измерений

Методика основана на определении тебуконазола методом капиллярной ГЖХ с использованием термоионного детектора после его извлечения из образцов органическими растворителями с последующей очисткой перераспределением между двумя несмешивающимися жидкими фазами и на колонке с флорисилом.

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

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М» с термоионным детектором

Весы аналитические типа ВЛА-200 ГОСТ 24104—2001

Весы лабораторные типа ВЛКТ-500 ГОСТ 24104—2001

Колбы мерные со шлифом емкостью 100, 1 000 $см^3$ ГОСТ 1770—74

Микрошприц МШ-10 ТУ 2-833-106

Пипетки мерные емкостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$ ГОСТ 20292—74

Пробирки мерные со шлифом емкостью 10,0 $см^3$ ГОСТ 1770—74

Цилиндры мерные емкостью 100, 500, 1 000 $см^3$ ГОСТ 1770—74

Примечание. Допускается использование средств измерения иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт тебуконазола 99,6 %	
Ацетон, осч	ТУ 2633-004-11291058—94
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—79
Гексан, хч	ТУ 2631-003-05807999—98
Дихлорметан хч	ТУ 2631-019-44493179—98
Натрий серно-кислый безводный, ч, свежепрокаленный	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Флорисил 150—250 μм (Мерк, Германия), содержание воды ≤ 2,5 %	
Этилацетат, хч	ГОСТ 1138—84
Элюент № 1 для колоночной хроматографии: смесь гексан–этилацетат (1 : 1 по объему)	
Элюент № 2 для колоночной хроматографии: смесь гексан–этилацетат (7 : 3 по объему)	
Элюент № 3 для колоночной хроматографии: смесь гексан–этилацетат (3 : 7 по объему)	

Примечание. Допускается использование реактивов иных производителей с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательное оборудование и материалы

Азот газообразный в баллонах с редуктором	ТУ 6-16-40-14—88
Ванна ультразвуковая УЗВ/100 ТН или аналогичная	
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Весы аналитические типа ВЛКТ-500	ГОСТ 24104—2001
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные ВД-3-500	ГОСТ 8613—75
Воронки лабораторные В-75-110	ГОСТ 25336—82Е
Колбы плоскодонные на шлифах КШ500 29/32 ТС	ГОСТ 25336—82Е
Колбы-концентраторы емкостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колонка кварцевая капиллярная, длиной 30 м; диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой НР-1 (0,25 мкм)	
Колонка стеклянная хроматографическая длиной 25 см, диаметром 10 мм	
Мельница лабораторная зерновая ЛМЗ	ТУ 1-01-0593—79

Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель Büchi R-200/205 (Швейцария) или аналогичный	
Стаканы химические	ГОСТ 25336—82Е
Стекловата	
Установка для упаривания растворителей в токе азота	
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6.091678—86
Эксикатор	

Примечание. Допускается применение оборудования иных производителей с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1007—76).

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—2009 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности 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 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 мПа (150 кгс/см^2) необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздуховодов и газопроводов под давлением» ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом капиллярной газожидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 12.

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 зерна гороха проводят в соответствии с ГОСТ 28674—90 «Горох. Требования по заготовке и поставке». Для длительного хранения аналитические пробы зерна гороха помещают в герметично закрытый двойной полиэтиленовый пакет и хранят в морозильной камере с температурой −18 °С.

Отбор семян льна масличного проводят в соответствии с ГОСТ 10582—76 и ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб». Семена хранят при комнатной температуре в полотняных мешочках, перед анализом доводят до стандартной влажности и измельчают. Масло хранят в холодильнике при температуре 0—4 °С в герметично закрытой стеклянной таре не более 2 месяцев.

8. Подготовка к определению

8.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Перед началом работы рекомендуется проверить чистоту применяемых органических растворителей. Для этого 100 мл растворителя упаривают в ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до объема 1,0 $см^3$ и хроматографируют. При обнаружении мешающих определению примесей очистку растворителей производят в соответствии с общепринятыми методиками.

8.2. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа капиллярную колонку, не присоединяя к детектору, кондиционируют в токе инертного газа (азот) при температуре 250 °С до получения стабильной нулевой линии.

8.3. Приготовление растворов

8.3.1. Раствор ацетона 50 %-й: в мерную колбу объемом 1 000 $см^3$ помещают 500 $см^3$ ацетона и доводят объем до метки дистиллированной водой.

8.3.2. Элюент № 1 для колоночной хроматографии: в мерной колбе объемом 100 см^3 смешивают 50 см^3 н-гексана и 50 см^3 этилацетата.

8.3.3. Элюент № 2 для колоночной хроматографии: в мерной колбе объемом 100 см^3 смешивают 70 см^3 н-гексана и 30 см^3 этилацетата.

8.3.4. Элюент № 3 для колоночной хроматографии: в мерной колбе объемом 100 см^3 смешивают 30 см^3 н-гексана и 70 см^3 этилацетата.

8.4. Приготовление основного и градуировочных растворов

8.4.1. Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/см^3: точную навеску тебуконазола (50 ± 0,1) мг помещают в мерную колбу на 100 см^3, растворяют в ацетоне и доводят до метки тем же растворителем.

Градуировочные растворы с концентрациями 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5 и 5,0 мкг/см^3 готовят методом последовательного разбавления основного раствора по объему, используя ацетон или гексан.

8.4.2. Раствор № 1 с концентрацией тебуконазола 5 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1 см^3 основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.4.3. Раствор № 2 с концентрацией тебуконазола 2,5 мкг/см^3: в мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 5 см^3 основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.4.4. Раствор № 3 с концентрацией тебуконазола 2 мкг/см^3: в мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 4 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки ацетоном.

8.4.5. Раствор № 4 с концентрацией тебуконазола 1 мкг/см^3: в мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 5 см^3 раствора № 3 и доводят объем до метки ацетоном.

8.4.6. Раствор № 5 с концентрацией тебуконазола 0,5 мкг/см^3: в мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 5 см^3 раствора № 4 и доводят объем до метки гексаном.

8.4.7. Раствор № 6 с концентрацией тебуконазола 0,25 мкг/см^3: в мерную пробирку вместимостью 10 см^3 вносят 5 см^3 раствора № 5 и доводят объем до метки гексаном.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 6 месяцев, градуировочные растворы – в течение 2 недель.

Для внесения в образец семян льна или зерна гороха при определении полноты извлечения используют растворы тебуконазола, приготовленные из градуировочного раствора № 1 методом последовательного разбавления ацетоном.

Для внесения в образец масла льна при определении полноты извлечения используют растворы тебуконазола, приготовленные из градуировочного раствора № 2 методом последовательного разбавления гексаном.

8.5. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика (площадь пика – концентрация тебуконазола в растворе) в хроматограф вводят по 1 мм^3 градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций), измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика (мв · с) от концентрации тебуконазола в градуировочном растворе (мкг/см^3).

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) в уравнении линейной регрессии:

$$C = KS, \text{ где}$$

S – площадь пика в градуировочном растворе.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

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

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_к|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации тебуконазола в градуировочном растворе;

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации тебуконазола в градуировочном растворе;

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

8.6. Подготовка колонки с флорисилом для дополнительной очистки экстракта

На дно стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 10 мм помещают тампон из стекловаты и вносят через воронку суспензию 4 г флорисила в 20 см^3 элюента № 1, дают растворителю стечь до

верхнего края сорбента, сверху наносят слой 5—10 мм безводного сульфата натрия и снова промывают колонку 20 см^3 элюента № 1. Когда уровень растворителя достигнет верхнего слоя в колонке, кран закрывают. Колонка готова к работе.

8.7. Проверка хроматографического поведения тебуконазола на колонке с флорисилом

В круглодонную колбу емкостью 10 см^3 отбирают 1 см^3 раствора тебуконазола с концентрацией 5 мкг/см^3, отдувают растворитель током азота, растворяют сухой остаток в 2 см^3 элюента № 1 и вносят в колонку с флорисилом. Раствору дают впитаться, после чего через колонку последовательно пропускают 20 см^3 гексана и 10 см^3 элюента № 2, элюат отбрасывают. Затем пропускают 40—50 см^3 элюента № 3, отбирая фракции по 10 см^3 каждая, упаривают досуха, растворяют в 1 см^3 ацетона и определяют концентрацию тебуконазола по п. 9.5. Фракции, содержащие тебуконазол объединяют, упаривают досуха, растворяют в 1 см^3 ацетона и анализируют по п. 9.5. Рассчитывают содержание тебуконазола, полноту вымывания тебуконазола из колонки и необходимый объем элюата № 3.

Примечание. Необходимо проверять профиль вымывания тебуконазола при использовании новой партии сорбента.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция тебуконазола из зерна гороха

Навеску измельченного на лабораторной мельнице зерна гороха массой (10 ± 0,1) г помещают в коническую колбу на 100 см^3, заливают 50 см^3 25 %-го водного ацетона и экстрагируют тебуконазол в ультразвуковой ванне в течение 15 мин. Суспензию фильтруют через складчатый бумажный фильтр «красная лента» на воронке Бюхнера. Экстракцию повторяют дважды порциями водного ацетона по 50 см^3. Осадок из колбы переносят на фильтр, ополаскивают колбу 20 см^3 водного ацетона и промывают им осадок.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С до объема 10 см^3. К полученному экстракту добавляют 40 см^3 дистиллированной воды, 2—5 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия и экстрагируют тебуконазол по 30 см^3 дихлорметана трижды, встряхивая смесь каждый раз в течение 2—3 мин в делительной воронке объемом 250 см^3. Объединенный дихлорметановый экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия в кол-

бу-концентратор объемом 250 см^3 и выпаривают досуха на ротационном испарителе при температуре 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 вводят в испаритель хроматографа.

При наличии мешающих примесей проводят дополнительную очистку на колонке с флорисилом по п. 9.4.

9.2. Экстракция тебуконазола из семян льна

Навеску измельченных семян льна массой (10 ± 0,1) г помещают в коническую колбу объемом 100 см^3 и экстрагируют тебуконазол 50 см^3 ацетонитрила в ультразвуковой ванне в течение 15 мин. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр «красная лента» на воронке Бюхнера. Экстракцию повторяют дважды порциями ацетонитрила по 30 см^3. Осадок из конической колбы переносят на фильтр, ополаскивают колбу 20 см^3 ацетонитрила и промывают осадок.

Объединенный ацетонитрильный экстракт семян льна промывают гексаном в делительной воронке дважды порциями по 25 см^3, встряхивая воронку каждый раз в течение 1—2 мин и собирая нижний органический слой. Полученный экстракт упаривают на ротационном испарителе при температуре 40 °С до объема 10 см^3, добавляют 40 см^3 дистиллированной воды, 2—5 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия и экстрагируют тебуконазол 30 см^3 дихлорметана трижды, встряхивая смесь каждый раз в течение 2—3 мин в делительной воронке объемом 250 см^3. Объединенный дихлорметановый экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия в колбу-концентратор объемом 250 см^3 и выпаривают досуха на ротационном испарителе при температуре 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 вводят в испаритель хроматографа.

При наличии мешающих примесей проводят дополнительную очистку на колонке с флорисилом по п. 9.4.

9.3. Экстракция тебуконазола из льняного масла

Навеску масла (5 ± 0,1) г растворяют в 10 см^3 гексана в конической колбе на 100 см^3 в УЗ-ванне в течение 15 мин. Полученный экстракт количественно переносят в делительную воронку объемом 250 см^3 и экстрагируют тебуконазол трижды ацетонитрилом порциями по 30—50 см^3, встряхивая смесь каждый раз в течение 2—3 мин и собирая нижний ацетонитрильный слой.

Объединенный ацетонитрильный экстракт промывают гексаном и далее доводят до сухого остатка по п. 9.2.

При наличии мешающих примесей проводят дополнительную очистку на колонке с флорисилом по п. 9.4.

9.4. Очистка экстрактов на колонке с флорисилом

Сухой остаток, полученный по пп. 9.1—9.3, растворяют в 2 $см^3$ элюента № 1 и количественно переносят в кондиционированную хроматографическую колонку (п. 8.6). Колонку промывают 20 $см^3$ гексана и 10 $см^3$ элюента № 2, элюат отбрасывают. Тебуконазол элюируют 40 $см^3$ элюента № 3, элюат упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С до сухого остатка. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и хроматографируют.

9.5. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Кристалл 2000 М» с ТИД, колонка кварцевая капиллярная длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, неподвижная фаза НР-1, толщина слоя 0,25 мкм. Температура колонки программируется от 150 (15 с) до 250 °С со скоростью 20 °С/мин. Температура детектора 350 °С, испарителя 250 °С. Расход газа-носителя через колонку $Г_1$ (азот) – 1,4 $см^3$/мин (деление потока 1 : 7,5), водорода – 14,4 $см^3$/мин, воздуха – 200 $см^3$/мин. Расход газа $Г_3$ (азот) – 10 $см^3$/мин. Дозируемый объем – 1 $мм^3$. Анализируемый объем – 1 $см^3$. Время удерживания тебуконазола – 8 мин (35 ± 5) с.

Линейный диапазон детектирования 0,25—5 нг.

9.6. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки, содержание тебуконазола в образцах зерна гороха, семян или масла льна (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H_2 \cdot C \cdot V}{H_1 \cdot P}, \text{ где}$$

H_1 – высота (площадь) пика тебуконазола в стандартном растворе, мм (мв · с);

H_2 – высота (площадь) пика тебуконазола в анализируемой пробе, мм (мв · с);

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

P – навеска анализируемого образца, г;

C – концентрация тебуконазола в стандартном растворе, мкг/$см^3$.

Содержание остаточных количеств тебуконазола в анализируемом образце вычисляют как среднее из 2 параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор тебуконазола 5 мкг/мл разбавляют ацетоном.

10. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предел повторяемости:

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

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

r – значение предела повторяемости ($r = 2{,}8\sigma_r$).

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

11. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

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

содержание вещества в пробе «менее нижней границы определения» (например: менее 0,05 мг/кг, где «*» – 0,05 мг/кг – предел обнаружения тебуконазола в зерне гороха, семенах и масле льна).*

12. 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».

12.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

12.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X' - X - C_д, \text{ где}$$

X', X, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 4) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/кг.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры к их устранению.

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

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

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

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

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

13. Разработчики

Долженко В. И., Цибульская И. А., Карпова Л. М. (ГНУ «Всероссийский НИИ защиты растений» Россельхозакадемии)

Измерение концентраций действующих веществ пестицидов в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, семенах и масле рапса, зерне гороха, семенах и масле льна

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.3020—12; 4.1.3022—12; 4.1.3042—12; 4.1.3045—12

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 07.02.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,75

Тираж 200 экз. Заказ 11

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс (495)952-50-89

gost.e-ecolog.ru