

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний  
по методам контроля  
МУК 4.1.2907—11; 4.1.2923—4.1.2925—11;  
4.1.2938—11

Издание официальное

Москва • 2011

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

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

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

**Сборник методических указаний  
по методам контроля  
МУК 4.1.2907—11; 4.1.2923—4.1.2925—11;  
4.1.2938—11**

ББК 51.21+51.23

О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье, пищевых продуктах и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—70 с.

ISBN 978—5—7508—1025—3

1. Разработаны сотрудниками ГНУ Всероссийского НИИ защиты растений Россельхозакадемии.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 2.06.2011 № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 12 июля 2011 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

**ББК 51.21+51.23**

ISBN 978—5—7508—1025—3

© Роспотребнадзор, 2011

© Федеральный центр гигиены и  
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

## Содержание

Определение остаточных количеств прогексадиона-кальция в воде, почве, плодах и соке яблок методом методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2907—11 .....	4
Определение остаточных количеств имидаклоприда в моркови, луке, горохе, зерне и соломе риса, зерне и масле сои, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2923—11 .....	17
Определение остаточных количеств изопротурона и дифлюфеникана в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2924—11 .....	30
Определение остаточных количеств фенпироксимата в зеленой массе, зерне и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2925—11 .....	45
Определение остаточных количеств бифентрина в капусте, зерне гороха, сои и соевом масле методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2938—11 .....	57

**УТВЕРЖДАЮ**

Руководитель Федеральной службы  
по надзору в сфере защиты прав  
потребителей и благополучия человека,  
Главный государственный санитарный  
врач Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

12 июля 2011 г.

Дата введения: с момента утверждения

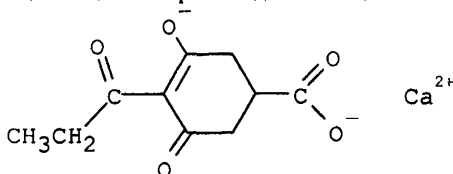
**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Определение остаточных количеств  
прогексадиона-кальция в воде, почве, плодах и  
соке яблок методом методом высокоэффективной  
жидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2907—11**

Настоящий документ устанавливает методику определения остаточных количеств прогексадиона-кальция в воде в диапазоне концентраций 0,001—0,01 мг/дм<sup>3</sup>, в почве, в плодах и соке яблок в диапазоне концентраций 0,01—0,1 мг/кг.

Действующее вещество: прогексадион-кальций.



Кальций 3-оксидо-5-оксо-4-пропионилциклогекса-3-енкарбоксилат (IUPAC).

Молекулярная масса: 250,3.

Брутто формула: C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CaO<sub>5</sub>.

Химически чистое вещество представляет собой мелкодисперсный белый порошок без запаха.

Температура плавления > 360 °С.

Давление пара 1,33 × 10<sup>-2</sup> мПа (20 °С).

Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода  $K_{ow}$   
 $\log P = -2,90$ .

Растворимость в воде (мг/дм<sup>3</sup>, 20 °С): 174.

Растворимость в органических растворителях (мг/дм<sup>3</sup>, 20 °С): метанол – 1,11; ацетон – 0,038.

Стабилен в водных растворах ( $DT_{50}$  составляет 5 дней при pH 5,0 и температуре 20 °С и 83 дня при pH 9,0). Устойчив к нагреванию до 200 °С и воздействию солнечного света; рКа 5,15.

*Краткая токсикологическая характеристика:* острая оральная токсичность для крыс и мышей > 5 000 мг/кг. При подкожном введении крысам  $LD_{50}$  > 2 000 мг/кг. Оказывает слабое раздражающее действие на глаза, но не раздражает кожу (кролики). Ингаляционная токсичность для крыс  $LC_{50}$  составляет 4,21 мг на 1 л воздуха.

*Область применения:* регулятор роста растений. Используется в качестве средства от полегания мелкозерновых злаков. Также может быть использован как замедлитель роста дерна, земляных орехов и цветов или для ингибирования удлинения новых побегов фруктовых деревьев.

В России для прогексадиона-кальция гигиенические нормативы не установлены.

## 1. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм <sup>3</sup> )	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель внутрिलाбораторной прецизионности, $\sigma_{Rn}$ , %	Показатель воспроизводимости, $\sigma_R$ , %	Показатель точности* (границы относительной погрешности), $\pm \delta$ , %
Вода	0,001—0,010	5	6	7	15
Почва	0,01—0,10	6	8	9	18
Яблоки	0,01—0,10	5	12	15	25
Яблочный сок	0,01—0,10	5	7	8	16

\* Соответствует расширенной неопределенности  $U_{0,95}$  при коэффициенте охвата  $k = 2$

Таблица 2

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

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг, мг/дм <sup>3</sup>	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Вода	0,001	0,001—0,01	89,9	4,61	2,17
Почва	0,01	0,01—0,1	93,6	7,85	3,69
Плоды яблок	0,01	0,01—0,1	88,95	9,03	4,24
Сок яблок	0,01	0,01—0,1	91,6	6,73	3,16

## 2. Метод измерения

Методика основана на определении прогексадиона-кальция по свободной кислоте прогексадиону методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора после его твердофазной экстракции из воды или жидкостной экстракции из твердых образцов и яблочного сока с последующей очисткой экстрактов на концентрирующих патронах, заполненных силикагелем.

Идентификация прогексадиона 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

Жидкостный хроматограф «ACQUITY» фирмы «Waters» с быстросканирующим УФ-детектором, снабженным дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки

Весы аналитические ВЛА-200

ГОСТ 24104—2001

Весы технические ВЛКТ-500

ГОСТ 24104—2001

Колбы мерные на 10, 100 и 1 000 см<sup>3</sup>

ГОСТ 23932—90

Микродозаторы Ленпипет переменного объема от 200 до 1 000 мм<sup>3</sup> и от 1 до 5 см<sup>3</sup>, вид климатического исполнения УХЛЧ.2

ГОСТ 50444

Пипетки градуированные объемом 1, 2, 5 и 10 см<sup>3</sup> ГОСТ 29227—91  
 Цилиндры мерные на 50 и 100 см<sup>3</sup> ГОСТ 23932—90

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### 3.2. Реактивы

Ацетонитрил для ВЭЖХ, «В-230НМ» или хч ТУ 6-09-3534—87  
 Вода дистиллированная ГОСТ 6709—72  
 Гексан, хч ТУ 2631-003-05807999—98  
 Дихлорметан, хч ТУ 6-09-2662—77  
 Метанол, хч ГОСТ 6995—77  
 Метилен хлористый, хч ТУ 2631-019-44493179—98  
 с изм. 1, 2, 3

Натрий серноокислый безводный, ч, свежепрокаленный ГОСТ 4166—76

Прогексадион с содержанием основного вещества 99,6 % (Reg. № 217602, Batch L73—10)

Серная кислота, осч ГОСТ 14262—78

Трифторуксусная кислота, ч ТУ 6-09-3877—80

Допускается использование реактивов квалификации не ниже указанной.

### 3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка ACQUITY UPLC VEN C18 (100 × 2,1) мм, 1,7 мкм (Waters)

Бидистиллятор

Вакуумный манипулятор для работы с патронами для твердофазной экстракции (Waters, кат. № WAT 200677)

Воронки лабораторные В-75-110 ГОСТ 25336—82

Воронки делительные объемом 250 и 500 см<sup>3</sup> ГОСТ 25336—82

Воронка Бюхнера ГОСТ 0147

Гомогенизатор МРТУ 42-1505-5-63

Колбы плоскодонные на шлифах КШ 250

29/32 ТС ГОСТ 25336—82

Колбы-концентраторы емкостью 100 и 250 см<sup>3</sup> ГОСТ 25336—82

Насос водоструйный ГОСТ 10696—75

Патроны Диапак С16 (Биохиммак) 0,4 г

Патроны, заполненные силикагелем 60 (0,040—0,063 мм) (Merck, Германия) 0,5 г



Ротационный вакуумный испаритель фирмы  
VÜSNI, мод. R 205

Стаканы химические объёмом 100, 200 и 500 см<sup>3</sup> ГОСТ 25336—82  
Ультразвуковая баня «Сапфир»

Фильтры бумажные «красная лента» ТУ 6.091678—86

Допускается использование другого вспомогательного оборудования с техническими характеристиками не хуже указанных.

#### **4. Требования безопасности**

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать требования техники безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1.005, 12.1.007). Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

#### **5. Требования к квалификации операторов**

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

#### **6. Условия измерений**

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

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

## 7. Подготовка к определению

### 7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа колонку (Acquity VEN C18) кондиционируют в потоке подвижной фазы (0,1—0,2 см<sup>3</sup>/мин) до стабилизации нулевой линии.

### 7.2. Приготовление растворов

7.2.1. *Приготовление 0,05 %-го раствора трифторуксусной кислоты:* в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> помещают 200 см<sup>3</sup> воды для ВЭЖХ, прибавляют 0,5 см<sup>3</sup> трифторуксусной кислоты и доводят объем до метки водой для ВЭЖХ.

7.2.2. *Приготовление подвижной фазы:* в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> помещают 250 см<sup>3</sup> ацетонитрила и доводят объем до метки раствором 0,05 % трифторуксусной кислоты.

7.2.3. *Приготовление 1 М раствора серной кислоты:* в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> помещают 900 см<sup>3</sup> воды прибавляют 56,5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, осторожно перемешивают и доводят объем до метки водой.

### 7.3. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.3.1. *Основной раствор с концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup>:* точную навеску прогексадиона (10 ± 0,1) мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки тем же растворителем.

Градуировочные растворы с концентрациями 0,1, 0,2, 0,5, 0,75, и 1,0 мкг/см<sup>3</sup> готовят методом последовательного разбавления по объему, используя раствор подвижной фазы.

7.3.2. *Раствор № 1 с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>:* в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 1 см<sup>3</sup> основного раствора и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.3. *Раствор № 2 с концентрацией 0,75 мкг/см<sup>3</sup>:* в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> вносят 7,5 см<sup>3</sup> раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.4. *Раствор № 3 с концентрацией 0,5 мкг/см<sup>3</sup>:* в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 5,0 см<sup>3</sup> раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.5. *Раствор № 4 с концентрацией 0,2 мкг/см<sup>3</sup>:* в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 2,0 см<sup>3</sup> раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.6. *Раствор № 5 с концентрацией 0,1 мкг/см<sup>3</sup>*: в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 1,0 см<sup>3</sup> раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 1 недели, градуировочные растворы – в течение суток.

При изучении полноты определения для внесения в матрицу используют ацетонитрильные растворы прогексадиона с концентрациями 1,0 и 10,0 мкг/см<sup>3</sup>, которые готовят из основного стандартного раствора (п. 7.3.1) с концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup> методом последовательного разбавления ацетонитрилом.

### 7.2. *Приготовление элюента для твердофазной экстракции*

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> трифторуксусной кислоты и доводят объем до метки метанолом.

### 7.3. *Построение градуировочного графика*

Для установления градуировочной характеристики (площадь пика – концентрация прогексадиона в растворе) в хроматограф вводят по 10 мм<sup>3</sup> градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации прогексадиона в градуировочном растворе.

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

$$C = KS, \text{ где}$$

$S$  – площадь пика градуировочного раствора.

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:

$$\frac{|C - C_k|}{C} \cdot 100 \leq \lambda_{\text{контр}}, \text{ где}$$

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации прогексадиона в градуировочном растворе;

$C_k$  – результат контрольного измерения массовой концентрации прогексадиона в градуировочном растворе;

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

#### **7.4. Подготовка патронов для твердофазной экстракции**

7.4.1. *Подготовка патронов Диапак С16.* Непосредственно перед употреблением через патрон последовательно пропускают по 2 см<sup>3</sup> ацетонитрила и воды.

7.4.2. *Подготовка патронов, заполненных силикагелем.* Непосредственно перед употреблением через патрон пропускают 2,5 см<sup>3</sup> дихлорметана.

### **8. Отбор проб и хранение**

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 29168—89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб». Для длительного хранения пробы почвы подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в течение года. Перед анализом сухую почву доводят до стандартной влажности, просеивают через сито с отверстиями 1 мм.

Отбор проб яблок производится в соответствии с ГОСТ 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки». Пробы яблок хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение 10 месяцев. Перед анализом пробы яблок гомогенизируют. Пробы яблочного сока хранят до анализа в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение месяца, в холодильнике при температуре 0—4 °С в герметичной упаковке в течение недели.

### **9. Проведение определения**

#### **9.1. Определение прогексадиона в воде**

К 50 см<sup>3</sup> воды прибавляют 25 мм<sup>3</sup> трифторуксусной кислоты и пропускают через патрон Диапак С16. Фильтрат отбрасывают. Прогексадион элюируют 3 см<sup>3</sup> ацетонитрила. Элюат упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 0,5 см<sup>3</sup> подвижной фазы. Вводят в хроматограф 10 мм<sup>3</sup> полученного раствора.

### **9.2. Определение прогексадиона в яблочном соке**

К  $(20 \pm 0,1)$  г сока прибавляют  $10 \text{ мм}^3$  трифторуксусной кислоты и  $30 \text{ см}^3$  воды. Полученный раствор фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр («красная лента»). Фильтрат помещают в делительную воронку на  $250 \text{ см}^3$  и промывают дважды порциями по  $25 \text{ см}^3$  гексана, встряхивая воронку каждый раз в течение 1—2 мин. Верхний органический слой отбрасывают. Прогексадион экстрагируют тремя порциями по  $25 \text{ см}^3$  дихлорметана, встряхивая воронку каждый раз по 2 мин и собирая нижний органический слой. Объединенный экстракт фильтруют через слой безводного натрия сернокислого в колбу-концентратор и упаривают до объема  $2 \text{ см}^3$  на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше  $40^\circ\text{C}$ . Остаток количественно переносят в откондиционированный патрон, заполненный силикагелем. Фильтрат отбрасывают. Патрон промывают  $2 \text{ см}^3$  смеси метанол—метилен хлористый в соотношении 50 : 50. Прогексадион элюируют  $2 \text{ см}^3$  1 %-го раствора трифторуксусной кислоты в метаноле, приготовленного по п. 7.4. Элюат упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в  $2 \text{ см}^3$  подвижной фазы и  $10 \text{ мм}^3$  полученного раствора вводят в хроматограф.

### **9.3. Определение прогексадиона в почве и плодах яблок**

В коническую колбу вместимостью  $250 \text{ см}^3$  помещают  $(10 \pm 0,1)$  г образца и экстрагируют  $50 \text{ см}^3$  смеси метанола с 1М серной кислотой в соотношении 9 : 1 в ультразвуковой бане в течение 15 мин. Массу фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют. Объединенный экстракт упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше  $40^\circ\text{C}$  до полного удаления метанола. Объем водного остатка доводят до  $50 \text{ см}^3$ . Дальнейшую обработку проводят по п. 9.2, начиная с процедуры промывки пробы в делительной воронке двумя порциями гексана по  $25 \text{ см}^3$ . Сухой остаток, полученный на последней стадии растворяют в  $1 \text{ см}^3$  подвижной фазы и  $10 \text{ мм}^3$  полученного раствора вводят в хроматограф.

### **9.4. Условия хроматографирования**

Ультразффективный жидкостный хроматограф «ACQUITY» фирмы Waters с быстросканирующим УФ-детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка ACQUITY UPLC BEH C18 ( $2,1 \times 100$ ) мм, 1,7 мкм (Waters). Температура колонки  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Подвижная фаза: смесь ацетонитрила и 0,05 % трифторуксусной кислоты в соотношении 25 : 75.

Скорость потока элюента: 0,2 см<sup>3</sup>/мин. Рабочая длина волны УФ-детектора 270 нм. Объем вводимой пробы 10 мм<sup>3</sup>.

Время удерживания прогексадиона (4,4 ± 0,1) мин.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в интервале концентраций 0,1—1,0 мкг/см<sup>3</sup>.

### 10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание прогексадиона-кальция в воде (мг/дм<sup>3</sup>), почве, плодах и соке яблок  $X$  (мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot K \cdot V \cdot 100}{P} \cdot \frac{1}{f} \cdot F, \text{ где}$$

$S_x$  – площадь пика прогексадиона на хроматограмме испытуемого образца, (AU · с);

$K$  – градуировочный коэффициент, найденный на стадии построения соответствующей градуировочной зависимости;

$V$  – объем пробы, подготовленной для хроматографического анализа, см<sup>3</sup>;

$P$  – навеска (объем воды) анализируемого образца, г (см<sup>3</sup>);

$f$  – полнота извлечения прогексадиона, приведенная в табл. 2, %;

$F$  – фактор пересчета содержания прогексадиона в его кальциевую соль (250,3/212,2 = 1,1795).

Содержание остаточных количеств прогексадиона-кальция в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор прогексадиона с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

### 11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

$X_1$  и  $X_2$  – результаты параллельных определений, мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>);

$r$  – значение предела повторяемости ( $r = 2,8\sigma$ ).

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

## 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(X \pm \Delta)$  при вероятности  $P = 0,95$ , где

$X$  – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>);

$\Delta$  – граница абсолютной погрешности, мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>)

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

$\delta$  – 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: содержание прогексадиона-кальция в пробе воды менее 0,001 мг/дм<sup>3</sup>, почве, плодах и соке яблок – 0,01 мг/кг\*, где*

*\* 0,001 мг/дм<sup>3</sup> и 0,01 мг/кг – предел обнаружения прогексадиона-кальция в воде и почве, плодах, соке яблок, соответственно).*

## 13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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

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

Величина добавки  $C_D$  должна удовлетворять условию:

$$C_D = \Delta_{LX} + \Delta_{LX'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{LX}$  ( $\pm \Delta_{LX'}$ ) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой, соответственно), мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>); при этом

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

$\Delta$  – граница абсолютной погрешности, мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>):

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

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

Результат контроля процедуры  $K_K$  рассчитывают по формуле:

$$K_K = X' - X - C_\delta, \text{ где}$$

$X'$ ,  $X$ ,  $C_\delta$  – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>).

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л.х}^2 + \Delta_{л.к}^2} \quad (1)$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_K| \leq K, \quad (2)$$

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.

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

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

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

$X_1$  и  $X_2$  – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>);

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



#### **14. Разработчики**

Долженко В. И., Цибульская И. А., Журкович И. К., Луговкина Н. В., Ковров Н. Г. (ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений Россельхоз-академии, Санкт-Петербург).

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 01.5.04.694) и внесена в Федеральный реестр МВИ (ФР.1.31.2011.09109).

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

**Сборник методических указаний по методам контроля  
МУК 4.1.2907—11; 4.1.2923—4.1.2925—11; 4.1.2938—11**

Редактор Н. Е. Аكوпова  
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 21.10.11

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 4,5  
Заказ 133

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

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