

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств  
пестицидов в сельскохозяйственном сырье  
и пищевых продуктах**

Сборник методических указаний  
по методам контроля  
МУК 4.1.2905—11; 4.1.2908; 4.1.2910—11;  
4.1.2911—11; 4.1.2915—11

Издание официальное

**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 и  
пищевых продуктах**

**Сборник методических указаний  
по методам контроля  
МУК 4.1.2905—11; 4.1.2908—11; 4.1.2910—11;  
4.1.2911—11; 4.1.2915—11**

ББК 51.21+51.23

О60

**О60** **Определение остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.**—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—88 с.

ISBN 978—5—7508—1049—9

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 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**

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

Подписано в печать 16.11.11

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 5,5  
Заказ 145

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

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

© Роспотребнадзор, 2011  
© Федеральный центр гигиены и  
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

МУК 4.1.2905—11; 4.1.2908—11; 4.1.2910—11;  
4.1.2911—11; 4.1.2915—11

## Содержание

Определение остаточных количеств Изоксафлютола в виде RPA 202248 в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2905—11 .....	4
Определение остаточных количеств Этаметсульфурон-метила в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2908—11 .....	21
Определение остаточных количеств Фосэтил алюминия в плодах огурца, томата и томатном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2910—11 .....	40
Определение остаточных количеств Римсульфурана в плодах томата и томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2911—11 .....	55
Определение остаточных количеств Лямбда-Цигалотрина в семенах и масле подсолнечника методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2915—11 .....	74

## 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 Римсульфурана  
в плодах томата и томатном соке методом  
высокоэффективной жидкостной хроматографии**

## Методические указания

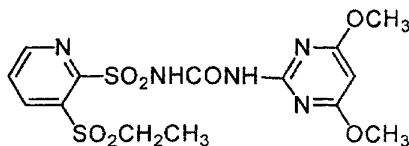
МУК 4.1.2911—11

Свидетельство о метрологической аттестации № 0068.03.12.10 от 08.12.2010.

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Римсульфурана в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг в плодах томата и в томатном соке.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 1-(4,6-диметокси-пиримидин-2-ил)-3-(3-этилсульфонил-2-пиридилсульфонил) мочевины:

Структурная формула:



Молекулярная масса: 431,4.

Эмпирическая формула: C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>.

Агрегатное состояние: бесцветные кристаллы.

Цвет, запах: химически чистый Римсульфуран представляет собой белый порошок без запаха.

Давление паров  $1,5 \times 10^{-3}$  мПа (при 25 °С).

Коэффициент распределения октанол–вода (25 °С):  $K_{ow} \log P = 0,288$  (рН 5), – 1,47 (рН 7).  
рКа – 4,0.

Температура плавления: 176—178 °С.

Плотность: 0,784 г/см<sup>3</sup>.

Растворимость в воде (25 °С): 0,135 мг/дм<sup>3</sup> (рН 5), 7,3 мг/дм<sup>3</sup> (рН 7), 5,56 мг/дм<sup>3</sup> (рН 9).

В воде гидролизуется (при 25 °С): DT<sub>50</sub> 4,6 дня (рН 5), 7,2 дня (рН 7), 0,3 дня (рН 9).

Растворимость в органических растворителях (г/дм<sup>3</sup> при 25 °С): ацетон – 14,8, ацетонитрил – 17,2, этилацетат – 2,85, гексан < 0,01, метанол – 1,55, N,N-диметилформамид – 241,0, хлористый метилен – 35,5.

Римсульфурон быстро разлагается в почве. Подвергается главным образом химическому гидролизу и в очень малой мере микробиологической деградации. Скорость деградации зависит от рН, так как соединение стабильно в нейтральной среде и быстрее разлагается в щелочных и кислых почвах. DT<sub>50</sub> в почве составляет 10—20 дней (в лабораторных условиях).

В растениях разлагается в течение нескольких часов: DT<sub>50</sub> в кукурузе – 6 ч.

*Краткая токсикологическая характеристика:* Римсульфурон относится к мало опасным по острой пероральной (ЛД<sub>50</sub> для крыс более 5 000 мг/кг) и дермальной токсичности (ЛД<sub>50</sub> для кроликов более 2 000 мг/кг), но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности (ЛК<sub>50</sub> для крыс (4 ч) 5 400 мг/м<sup>3</sup>). Не вызывает покраснения кожи, слабо раздражает слизистую оболочку глаз.

*Область применения препарата:* Римсульфурон – гербицид системного действия, проникающий через корни и листья растений и ингибирующий биосинтез изолейцина и валина. Рекомендуются как послевсходовый гербицид для контроля однолетних и многолетних трав и некоторых широколистных сорняков на посевах кукурузы. Также используется на посадках картофеля и томатов. Хорошо подавляет развитие чувствительных к нему сорняков при норме расхода 15 г д.в./га.

Римсульфурон применяют также в виде смесевых препаратов с комбинации с клопиралидом, флуметсуламом, никосульфуроном, атразином, тифенсульфурон-метилом, метрибузином, тербутилазином.

В России для Римсульфурана установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,02 мг/кг массы тела человека; ПДК в воде водоемов – 0,002 мг/дм<sup>3</sup>; ПДК в воде рыбохозяйственных водоемов – 0,5 мг/дм<sup>3</sup>; МДУ (мг/кг): в кукурузе и картофеле – 0,01; в томатах и томатном соке – 0,05.

## 1. Метрологическая характеристика метода

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

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций ( $n = 20$ ) приведены в табл. 2.

Таблица 1

Метрологические параметры для Римсульфуона

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm \delta$ , % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r$ , %	Предел повторяемости, $r$ , %	Предел воспроизводимости, $R$ , %
Плоды томата	0,02—0,1 вкл.	50	1,10	3,05	3,63
	0,1—0,2 вкл.	25	0,85	2,37	2,82
Томатный сок	0,02—0,1 вкл.	50	0,68	1,97	2,34
	0,1—0,2 вкл.	25	0,71	1,88	2,24

Таблица 2

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

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$ , $n = 20$				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, $S$ , %	Доверительный интервал среднего результата, $\pm$ , %
Плоды томата	0,02	0,02—0,2	75,13	3,02	$\pm 1,06$
Томатный сок	0,02	0,02—0,2	74,24	1,35	$\pm 0,47$

## 2. Метод измерений

Метод основан на определении Римсульфуона методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием диодно-матричного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между

двумя несмешивающимися фазами, на колонках с окисью алюминия и концентрирующих патронах Диапак С и Диапак С16.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором состава подвижной фазы и выбором колонок различной полярности.

### **3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы**

#### **3.1. Средства измерений**

Весы аналитические «ОНАУС», ЕР 114 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г, класс точности по ГОСТ 24104-2001 – специальный (I)

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности  $\pm 0,038$  г

«ACCU LAB» V600, соответствуют классу точности по ГОСТ 24104-2001 – средний (III)

Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 см<sup>3</sup> ГОСТ 1770—74

Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 см<sup>3</sup>

ГОСТ 29227—91

pH-метр/милливольтметр pH-150 0... 14 pH;

$\pm 1$  999 мВ, номер госрегистрации № 10663

Хроматограф жидкостный Agilent 1200 LCMS

с диодно-матричным детектором G1315B,

снабженный термостатом для колонок с

диапазоном температур от 15 до 80 °С и

стандартным автосамплером для автоматичес-

кого ввода пробы в хроматографическую сис-

тему (1200 Series Autosampler с дозирующим

объемом от 0,1 до 100 мм<sup>3</sup>); номер госрегист-

рации 16193-06

Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 см<sup>3</sup>

ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

#### **3.2. Реактивы**

Римсульфурон, CAS 122931-48-0, аналитический стандарт с содержанием действующего



вещества не менее 99,9 %, фирма  
Dr. Ehreustorfer GmbH, аккредитованная по  
ИСО 9001:2000

Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709-72
Гелий, очищенный марки «А»	ТУ 51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцово-кислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота муравьиная, чда	ГОСТ 5848—73
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Кислота уксусная, ледяная	ГОСТ 61—75
Концентрирующие патроны Диапак С и Диапак С16 (0,6 г), фирма «БиоХимМак СТ»	ТУ 4215-002-05451931—94
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Натрия гидрокарбонат, хч	ГОСТ 2156—76
Хлороформ, хч	ГОСТ 20015—88
Этилацетат, хч	ГОСТ 22300—76

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.3. Вспомогательные устройства и материалы*

Алонж прямой с отводом для вакуума (АО-14/23) для работы с концентрирующими патронами Диапак С и Диапак С16	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 см <sup>3</sup> , полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE»	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82

Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней В-480, фирма «Buchi»	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентра- торы) на 100, 250 см <sup>3</sup> и 4 000 см <sup>3</sup> ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая стальная, длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, Symmetry Shield RP18, зернение 5 мкм, фирма «Waters»	
Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laborot»	
Предколонка хроматографическая стальная, Zorbax Eclipse XDB-C8, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма «Agilent»	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 см <sup>3</sup> и приемной конической колбой объемом 1 000 см <sup>3</sup>	
Фильтры бумажные, «красная лента»	ТУ-6-09-1678—86
Фильтры для очистки растворителей, диаметром 20 мм с отверстиями пор 20 мкм, фирма «Waters»	
Центрифуга MPW-350e с числом оборотов 4 000 об./мин и с набором полипропиленовых банок емкостью 200 см <sup>3</sup>	
Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886-84)

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

#### 4. Требования безопасности

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

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

## 5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

## 6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

## 7. Подготовка к выполнению определений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка колонок с окисью алюминия, концентрирующих патронов Диапак С и Диапак С16 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С и Диапак С16, установление градуировочной характеристики.

### 7.1. Подготовка органических растворителей

#### 7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм<sup>3</sup>. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см<sup>3</sup> аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С отбрасывают.

#### *7.1.2. Очистка ацетона*

Ацетон помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см<sup>3</sup> от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм<sup>3</sup>.

Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С отбрасывают.

#### *7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды*

Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см<sup>3</sup> от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм<sup>3</sup> и кипятят в течение 6 ч.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С отбрасывают.

### *7.2. Приготовление растворов для проведения анализа*

#### *7.2.1. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ*

В плоскодонную колбу объемом 1 000 см<sup>3</sup> помещают 400 см<sup>3</sup> ацетонитрила и 600 см<sup>3</sup> 0,1 %-го раствора муравьиной кислоты. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 см<sup>3</sup>/мин в течение 5 мин, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 мин.

#### *7.2.2. Приготовление рабочих растворов*

##### *7.2.2.1. Приготовление 0,1 %-го раствора муравьиной кислоты.*

В мерную колбу объемом 1 000 см<sup>3</sup> помещают 500 см<sup>3</sup> очищенной воды, 1 см<sup>3</sup> концентрированной муравьиной кислоты, перемешивают, после чего доводят объем до метки очищенной водой.

*7.2.2.2. Приготовление 0,05 М раствора двузамещенного фосфорнокислого калия.*

В мерную колбу на 500 мл переносят 5,7 г  $K_2HPO_4 \times 3H_2O$ , добавляют 200—300 мл бидистиллированной воды, перемешивают до полного растворения осадка, доводят водой до метки, проверяют рН полученного раствора с помощью потенциометра. Если рН раствора менее 9, доводят его до указанного значения с помощью 1 М раствора едкого натра, контролируя рН с помощью потенциометра.

##### *7.2.2.3. Приготовление 6 М раствора соляной кислоты.*

Мерным цилиндром отбирают 246 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup>, куда пред-

варительно наливают около 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой). Готовый раствор хранят при комнатной температуре не более 30 суток.

### *7.2.3. Приготовление градуировочных растворов*

*7.2.3.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Римсульфурина 1,0 мг/см<sup>3</sup>.*

Взвешивают 50 мг Римсульфурина в мерной колбе объемом 50 см<sup>3</sup>. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

*7.2.3.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Римсульфурина 10,0 мкг/см<sup>3</sup>.*

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу объемом 100 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 2 используется для внесения в контрольные образцы и для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Римсульфурина 1,0 мкг/см<sup>3</sup>.*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу объемом 10 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 3 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Римсульфурина 0,5 мкг/см<sup>3</sup>.*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу объемом 10 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Римсульфурина 0,2 мкг/см<sup>3</sup>.*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу объемом 50 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки ацетонитри-

лом. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией Римсульфурана 0,1 мкг/см<sup>3</sup>.*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу объемом 100 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 6 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.7. Стандартные растворы Римсульфурана с концентрацией 2,0; 1,0; 0,4; и 0,2 мкг/см<sup>3</sup> для внесения в контрольные образцы.*

Методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 2,0; 1,0; 0,4; и 0,2 мкг/см<sup>3</sup> и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы.

### **7.3. Установление градуировочной характеристики**

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Римсульфурана в растворе (мкг/см<sup>3</sup>), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см<sup>3</sup>.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

### **7.4. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Римсульфурана на них**

#### **7.4.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта**

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 см<sup>3</sup>/мин (1—2 кап./с).

Патрон Диапак С устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 см<sup>3</sup> (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 5 см<sup>3</sup> этилацетата, 5 см<sup>3</sup> смеси гексана с этилацетатом в соотношении 8 : 2. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

#### *7.4.2. Проверка хроматографического поведения Римсульфурана на концентрирующем патроне Диапак С*

Из стандартного раствора Римсульфурана в ацетонитриле, содержащего  $1 \text{ мкг/см}^3$ , отбирают  $1 \text{ см}^3$ , помещают в концентратор объемом  $100 \text{ см}^3$  и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Сухой остаток растворяют в  $2 \text{ см}^3$  этилацетата, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют  $8 \text{ см}^3$  гексана, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , сухой остаток растворяют в  $2 \text{ см}^3$  смеси ацетонитрила с водой в соотношении  $40 : 60$  и хроматографируют. Исходный концентратор обмывают последовательно  $20 \text{ см}^3$  смеси гексана с этилацетатом в соотношении  $8 : 2$ , затем двумя порциями по  $10 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ \%}$ -й муравьиной кислоты в этилацетате, тщательно обмывая стенки концентратора, вносят на патрон.

Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в концентраторы объемом по  $100 \text{ см}^3$ , выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Сухой остаток каждой фракции растворяют в  $2 \text{ см}^3$  смеси ацетонитрила с водой в соотношении  $40 : 60$  и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Римсульфурон, полноту смывания с патрона и необходимый объем элюента.

Изучение поведения Римсульфурана на концентрирующих патронах Диапак С проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

#### *7.5. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Римсульфурана на них*

##### *7.5.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта*

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать  $5 \text{ см}^3/\text{мин}$  ( $1\text{—}2 \text{ кап./с}$ ).

Патрон Диапак С16 устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее  $10 \text{ см}^3$  (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают  $10 \text{ см}^3$  ацетонитрила, затем  $15 \text{ см}^3$  воды. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

### 7.5.2. Проверка хроматографического поведения Римсульфурана на концентрирующих патронах Диапак С16

Из стандартного раствора Римсульфурана в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/см<sup>3</sup>, отбирают 1 см<sup>3</sup>, помещают в концентратор объемом 100 см<sup>3</sup> и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см<sup>3</sup> 0,05 М раствора двузамещенного фосфата калия, помещают на 10 с на ультразвуковую ванну, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрила с водой в соотношении 40 : 60 и хроматографируют.

Исходный концентратор обмывают последовательно 10 см<sup>3</sup> 0,005 % уксусной кислоты, затем двумя порциями по 5 см<sup>3</sup> 0,1 % уксусной кислоты в ацетонитриле, полученные растворы последовательно вносят на патрон.

Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 см<sup>3</sup>, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 см<sup>3</sup> ацетонитрила и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Римсульфуран, полноту смывания с патрона и необходимый объем элюента.

Изучение поведения Римсульфурана на концентрирующих патронах Диапак С16 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

### 7.6. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку Symmetry Shield RP18 с предколонкой Zorbax Eclipse устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 см<sup>3</sup>/мин 3—4 ч.

## 8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051—79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ Р 51810—2001 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети» и ГОСТ Р 52183—2003 «Консервы. Соки овощные. Сок томатный. ТУ».



Пробы плодов томата хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С не более суток.

Для длительного хранения пробы плодов томата замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре -18 °С до 2 лет.

Пробы соков хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

## 9. Подготовка проб и выполнение измерений

### 9.1. Фрукты томата

#### 9.1.1. Экстракция и очистка полученного экстракта

Образец измельченных плодов томата массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см<sup>3</sup>, прибавляют 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и помещают на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в делительную воронку объемом 250 см<sup>3</sup> через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и помещая каждый раз на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 см<sup>3</sup>.

К ацетонитрильному экстракту прибавляют 50 см<sup>3</sup> гексана и встряхивают делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) отбрасывают, а нижний (ацетонитрильный) слой возвращают в делительную воронку и повторяют процедуру еще раз, используя 50 см<sup>3</sup> гексана. Нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 см<sup>3</sup> и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

#### 9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 2 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрила с водой в соотношении 40 : 60, тщательно обмывают стенки концентратора, затем прибавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 5 г хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 см<sup>3</sup>. Полученную водную фракцию промывают двумя порциями гексана по 30 см<sup>3</sup>, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) отбрасывают, а водную фракцию переносят в чистую делительную воронку и доводят рН до значения 3,5 с помощью 6 М HCl.

Римсульфурон экстрагируют тремя порциями хлороформа объемом по  $30 \text{ см}^3$ , встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлороформ) собирают в концентратор объемом  $250 \text{ см}^3$  через слой безводного сульфата натрия толщиной 1 см и выпаривают досуха при температуре не выше  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### *9.1.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С*

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.2, растворяют в  $2 \text{ см}^3$  этилацетата, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют  $8 \text{ см}^3$  гексана, перемешивают и вносят на патрон. Исходный концентратор обмывают  $20 \text{ см}^3$  смеси гексана с этилацетатом в соотношении 8 : 2 и вносят на патрон. Элюаты отбрасывают, а патрон сушат под вакуумом 2 мин. Римсульфурон элюируют  $10 \text{ см}^3$  0,1 %-й муравьиной кислоты в этилацетате. Элюат собирают в концентратор объемом  $100 \text{ см}^3$ , выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### *9.1.4. Вторая очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей*

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.3, прибавляют  $2 \text{ см}^3$  смеси ацетонитрила с водой в соотношении 40 : 60, тщательно обмывают стенки колбы, затем прибавляют  $30 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, 3 г хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом  $250 \text{ см}^3$ . Полученную водную фракцию промывают двумя порциями гексана по  $10 \text{ см}^3$ , встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) отбрасывают, а водную фракцию переносят в чистую делительную воронку и доводят рН до значения 3,5 с помощью 6 М HCl.

Римсульфурон экстрагируют тремя порциями хлороформа объемом по  $10 \text{ см}^3$ , встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлороформ) собирают в концентратор объемом  $250 \text{ см}^3$  через слой безводного сульфата натрия толщиной 1 см и выпаривают досуха при температуре не выше  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### *9.1.5. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С16*

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.4, растворяют в  $5 \text{ см}^3$  0,05 М раствора двузамещенного фосфата калия, помещают на 10 с на ультразвуковую ванну, перемешивают и вносят на патрон. Исходный концентратор обмывают  $10 \text{ см}^3$  раствора 0,005 % уксусной кислоты. Элюаты

отбрасывают, а патрон сушат под вакуумом 2 мин. Римсульфурон элюируют 5 см<sup>3</sup> 0,1 %-й уксусной кислоты в ацетонитриле. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см<sup>3</sup>, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрила с водой в соотношении 40 : 60 и 20 мм<sup>3</sup> пробы вводят в хроматограф.

## 9.2. Томатный сок

### 9.2.1. Экстракция

Образец томатного сока массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 см<sup>3</sup>, доводят рН до значения 3,5 с помощью 6 М HCl, прибавляют 30 см<sup>3</sup> хлористого метилена и помещают на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. После экстракции пробу центрифугируют 5 мин при скорости 4 000 об./мин. Экстракт переносят в делительную воронку объемом 250 см<sup>3</sup>. Нижний слой (хлористый метилен) собирают в концентратор объемом 250 см<sup>3</sup> через слой безводного сульфата натрия. Верхний слой сливают в банку для экстракции и центрифугирования, повторяют экстракцию еще два раза, используя по 30 см<sup>3</sup> хлористого метилена и помешая на 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Пробы центрифугируют, экстракты переносят в делительную воронку, хлористый метилен объединяют в концентраторе объемом 250 см<sup>3</sup>, выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

### 9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Сухой остаток, полученный по п. 9.2.1, растворяют в 2 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрила с водой в соотношении 40 : 60 и проводят очистку экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, как указано в п. 9.1.2.

### 9.2.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С и Диапак С16

Сухой остаток, полученный по п. 9.2.2 растворяют в 2 см<sup>3</sup> этилацетата и очищают на концентрирующих патронах Диапак С, как указано в п. 9.1.3 и на концентрирующих патронах Диапак С16, как указано в п. 9.1.5.

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 2 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрила с водой в соотношении 40 : 60 и 20 мм<sup>3</sup> пробы вводят в хроматограф.

### 9.3. Условия хроматографирования

Хроматограф жидкостной Agilent 1200 LCMS с диодно-матричным детектором G1315B с изменяемой длиной волны, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и стандартным автосамплером для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему (1200 Series Autosampler с дозирующим объемом от 0,1 до 100 мм<sup>3</sup>).

Колонка стальная Symmetry Shield RP18, 250 мм × 4,6 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Предколонка стальная Zorbax Eclipse XDB-C8, 12,5 мм × 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма «Agilent».

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил – 0,1 %-я муравьиная кислота в соотношении 400 : 600.

Длина волны: 230 нм.

Время удерживания Римсульфурана: 9,707 мин ± 3 %.

Объем вводимой пробы: 20 мм<sup>3</sup>.

Чувствительность не менее 10 mAU (миллиединиц абсорбции) на шкалу.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

### 10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа Agilent Technologies ChemStation for LC 3D.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Римсульфурана рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{S_{np} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{cm} \cdot m} \cdot P, \text{ где}$$

$X$  – содержание Римсульфурана в пробе, мг/кг;

$S_{cm}$  – высота (площадь) пика стандарта, мм;

$S_{np}$  – высота (площадь) пика образца, мм;

$A$  – концентрация стандартного раствора, мкг/см<sup>3</sup>;

$V$  – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса анализируемого образца, г (см<sup>3</sup>);

$P$  – содержание Римсульфурана в аналитическом стандарте, %.

### 11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

### 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

$\Delta$  – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

*«содержание вещества в пробе менее 0,02 мг/кг»\**

*\* – 0,02 мг/кг – предел обнаружения.*

### 13. Контроль качества результатов измерений

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

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

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки  $C_0$  должна удовлетворять условию:

$$C_0 = \Delta_{\bar{x}} + \Delta_{\bar{x}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{\bar{x}}$  ( $\pm \Delta_{\bar{x}'}$ ) – 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:

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

$\Delta$  – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_0, \text{ где}$$

$\bar{X}'$ ,  $\bar{X}$ ,  $C_0$  – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{x}}^2 + \Delta_{\bar{x}'}^2}$$

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 по их устранению.

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

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

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

$X_1, X_2$  – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;  
 $R$  – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

#### 14. Разработчики

Калинин В. А., профессор, канд. с-х. наук, Довгилевич А. В., ст. н. сотр., канд. хим. наук, Довгилевич Е. В., ст. н. сотр., канд. биол. наук, Щербинкина Е. Н., инженер.

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

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (499) 976-37-68, факс: (499) 976-43-26.