

**Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование  
Российской Федерации**

---

**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

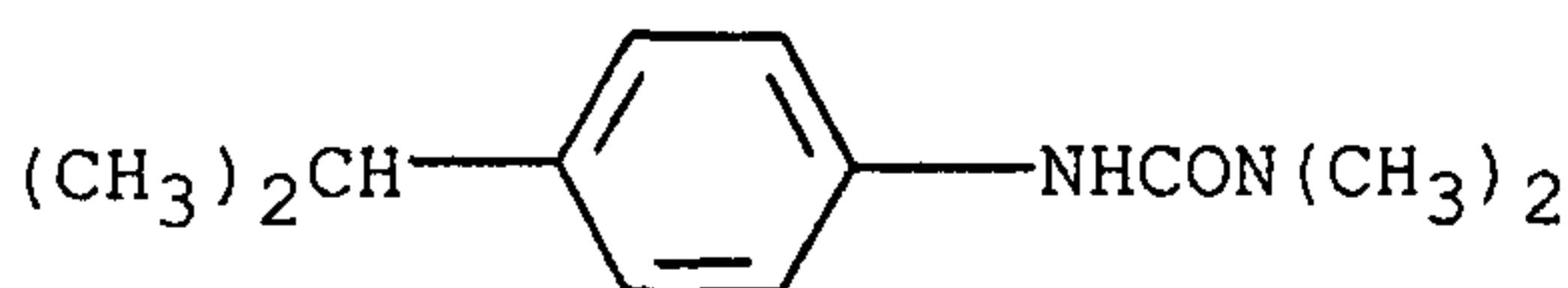
#### 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

### Определение остаточных количеств изопротурина и дифлюфеникана в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

#### Методические указания МУК 4.1.2924—11

Настоящий документ устанавливает методику измерения массовых концентраций изопротурина в воде водоемов в диапазоне концентраций 0,001—0,01 мг/дм<sup>3</sup>, в зерне в диапазоне 0,005—0,1 мг/кг, в почве – 0,01—0,1 мг/кг, дифлюфеникана в воде водоемов в диапазоне концентраций 0,001—0,01 мг/дм<sup>3</sup>, в зерне и почве в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, изопротурина и дифлюфеникана в соломе зерновых в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг.

Действующее вещество 1: изопротурон.



3-(4-изопропил)-1,1-диметилмочевина (IUPAC).

Брутто формула: С<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O.

Молекулярная масса: 206,3.

Химически чистое вещество представляет собой белый кристаллический порошок.

Температура плавления: 158 °C.

Давление пара 3,15 · 10<sup>-7</sup> мPa (20 °C).

Коэффициент распределения в системе н-октанол-вода:  $K_{ow}$   $\lg P = 2,5$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ).

Растворимость в воде ( $\text{мг}/\text{дм}^3$ ,  $22^{\circ}\text{C}$ ): 65.

Растворимость в органических растворителях ( $\text{г}/\text{дм}^3$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ) в метаноле — 75, дихлорметане — 63, ацетоне — 38, бензоле — 5, ксилоле — 4, н-гексане — 0,2.

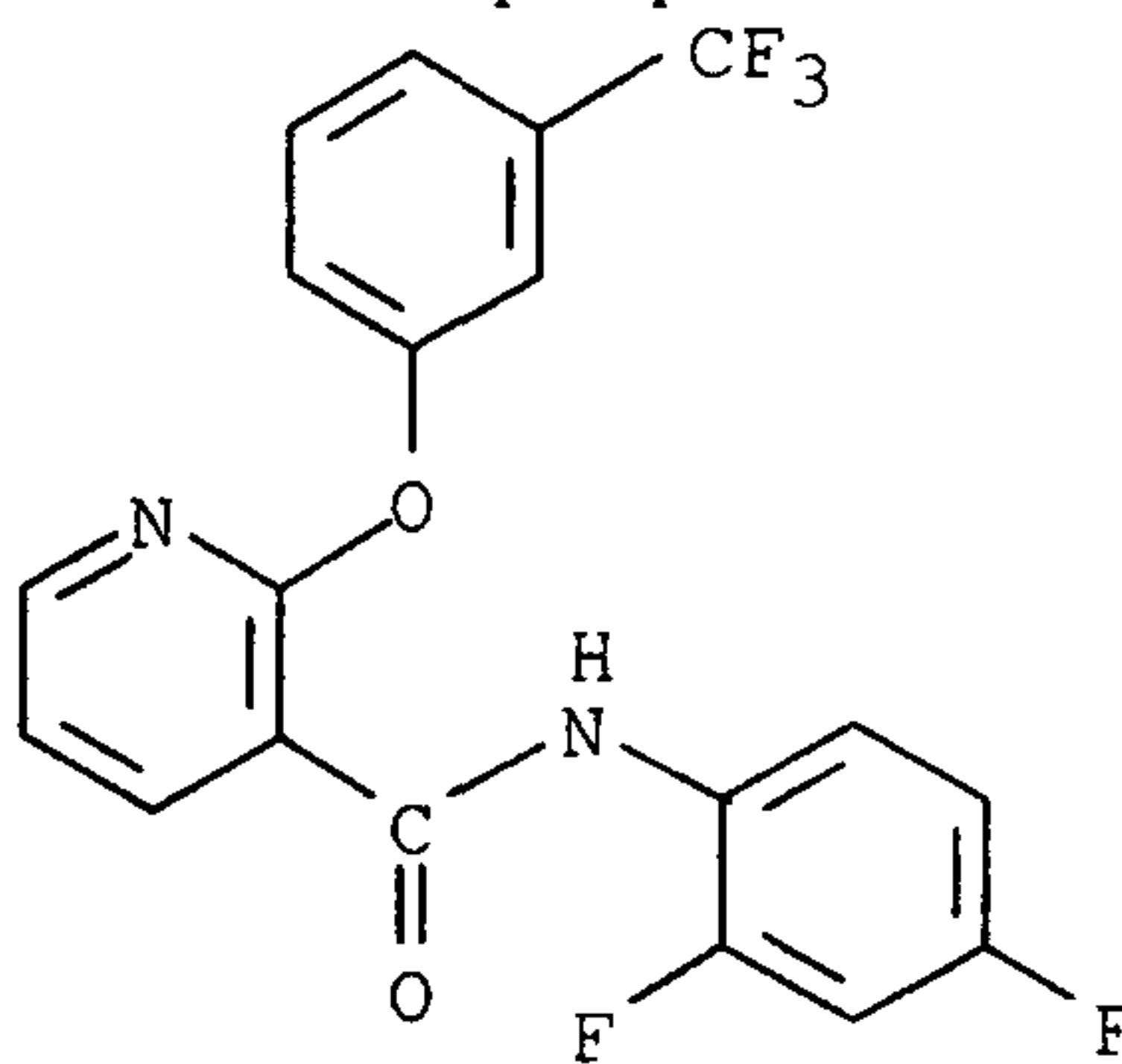
Очень стабилен к воздействию света, кислот и щелочей. Гидролизуется при нагревании в концентрированной щелочи.

*Краткая токсикологическая характеристика:* острая оральная токсичность  $LD_{50}$  — 1 826—2 417 мг/кг (крысы), 3 350 мг/кг (мыши). При подкожном введении  $LD_{50}$  для крыс более 2 000 мг/кг. Ингаляционная токсичность для крыс  $LC_{50}$  превышает 1,95  $\text{мг}/\text{дм}^3$  (период наблюдения 4 ч). Не раздражает кожу и слизистую глаз у кроликов.

*Область применения:* селективный системный гербицид, адсорбируемый корнями и листьями растений. Используется для контроля до и после появления однолетних трав и многолетних широколиственных сорняков на озимых и яровых посевах пшеницы, ржи и ячменя с нормой расхода 1,0—1,5 кг/га.

В России для изопротурона установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД — 0,006 мг/кг/сут.; ОБУВ в воздухе рабочей зоны — 0,8  $\text{мг}/\text{м}^3$ ; ОДК в воде водоемов — 0,09  $\text{мг}/\text{дм}^3$ ; ОДК в почве — 0,05 мг/кг; МДУ в зерне хлебных злаков — 0,01 мг/кг.

Действующее вещество 2: дифлюфеникан.



2',4'-дифтор-2(α,α,α-трифтор-*m*-толилокси)никотинанилд (IUPAC).

Брутто формула:  $C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$ .

Молекулярная масса: 394,3.

Химически чистое вещество представляет собой белый кристаллический порошок.

Температура плавления: 159—161 °С.

Давление пара  $4,25 \cdot 10^{-3}$  мРа (25 °С).

Коэффициент распределения в системе н-октанол-вода:  $K_{ow} \lg P = 4,9$  (20 °С).

Растворимость в воде (мг/дм<sup>3</sup>, 25 °С): < 0,05.

Растворимость в органических растворителях (г/дм<sup>3</sup>, 20 °С) в ацетоне и диметилформамиде — 100, ацетофеноне и циклогексаноне — 50, изофороне — 35, ксилоле — 20, циклогексане — 2, керосине — менее 10.

На воздухе стабилен вплоть до температуры плавления. При 22 °С очень стабилен в водных растворах при pH 5, 7 и 9. Достаточно устойчив к фотолизу.

Краткая токсикологическая характеристика: острая оральная токсичность LD<sub>50</sub> более 2 000 мг/кг (крысы), более 1 000 мг/кг (мыши), более 5 000 мг/кг (кролики). Ингаляционная токсичность для крыс LC<sub>50</sub> более 2,34 мг/дм<sup>3</sup> (период наблюдения 4 ч). Не раздражает кожу и слизистую глаз у кроликов.

Область применения: гербицид, используемый для постобработки осенних посевов с целью контроля трав и широколистных сорняков. Обычно применяется в комбинации с изопротуроном или другими гербицидами хлебных злаков. Норма расхода 125—250 г/га.

В России для дифлюфеникана установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД — 0,01 мг/кг/сут.; ОБУВ в воздухе рабочей зоны — 0,6 мг/м<sup>3</sup>; ОДУ в воде водоемов — 0,15 мг/дм<sup>3</sup>; ОДК в почве — 0,05 мг/кг; МДУ в зерне хлебных злаков — 0,05 мг/кг.

## 1. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица 1

## Метрологические параметры

Диапазон измерений, массовая концентрация	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель промежуточной прецизии (относительное среднеквадратическое отклонение в условиях вариации факторов «время», «оператор» в одной лаборатории), $\sigma_{R,l}$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$ ), $\pm\delta$ , %
<b>Изопротурон</b>				
Вода, мг/дм <sup>3</sup> от 0,001 до 0,01 вкл.	7	8	10	19
Почва, мг/кг от 0,01 до 0,1 вкл.	9	11	13	25
Зерно, мг/кг от 0,005 до 0,05 вкл. св. 0,05 до 0,1 вкл.	8 6,5	9 7	11 9	22 18
Солома, мг/кг от 0,02 до 0,1 вкл. св. 0,1 до 0,2 вкл.	6,5 5	7 6	9 7	18 14
<b>Дифлюфеникан</b>				
Вода, мг/дм <sup>3</sup> от 0,001 до 0,01 вкл.	6	7	8	16
Почва, мг/кг от 0,01 до 0,1 вкл.	7,5	9	11	21
Зерно, мг/кг от 0,01 до 0,1 вкл.	7,5	9	11	21
Солома, мг/кг от 0,02 до 0,1 вкл. св. 0,1 до 0,2 вкл.	7,2 6	8 7	10 8	20 16

\* ) соответствует расширенной неопределенности  $U_{отн.}$  при коэффициенте охвата  $k = 2$

Таблица 2

**Полнота извлечения изопротурина и дифлюфеникана,  
стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата  
для  $n = 20, P = 0,95$**

Аналит	Анализи- руемый объект	Предел обнару- жения, мг/кг (мг/дм <sup>3</sup> )	Диапазон определяе- мых кон- центраций, мг/кг (мг/дм <sup>3</sup> )	Среднее значение определе- ния, %	Стандарт- ное от- клонение, $S$	Доверитель- ный интер- вал среднего результата, $\pm %$
Изо- проту- рон	Вода	0,001	0,001—0,01	91,8	8,2	3,8
	Почва	0,01	0,01—0,1	89,2	13,0	6,1
	Зерно	0,005	0,005—0,1	90,5	10,5	4,9
	Солома	0,02	0,02—0,2	95,9	6,8	3,2
Дифлю- фени- кан	Вода	0,001	0,001—0,01	89,1	2,3	1,1
	Почва	0,01	0,01—0,1	84,9	9,9	4,7
	Зерно	0,01	0,01—0,1	88,5	9,4	4,4
	Солома	0,02	0,02—0,2	82,1	8,3	3,9

## 2. Метод измерения

Методика основана на определении изопротурина и дифлюфеникана методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора после их экстракции из образцов смесью ацетона с водой и очистки экстракта методом последовательной твердофазной экстракции на патронах Диапак С16 и Силикагель 60.

Идентификация изопротурина и дифлюфеникана 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,  
снабженный 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, 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	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

Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для ВЭЖХ, «В-230НМ» или хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—79
Гексан, хч	ТУ 2631-003-05807999—98
Дифлюфеникан с содержанием основного вещества 99,5 % (Sigma-Aldrich)	
Изопротурон с содержанием основного вещества 99,0 % (Sigma-Aldrich)	
Этилацетат, хч	ГОСТ 22300—76
Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанных.	

### 3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка ACQUITY UPLC BEH C18 (100 × 2,1) мм, 1,7 мкм (Waters)	
Бидистиллятор	
Баня ультразвуковая «Сапфир», УЗВ-1,3	ГОСТ Р МЭК 60335-2-15—98
Вакуумный манипулятор для работы с патронами для твердофазной экстракции (Waters, кат. № WAT 200677)	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147
Воронки лабораторные В-75-110	ГОСТ 25336—82
Колба Бунзена	ГОСТ 5614—75
Колбы круглодонные на шлифах КШ50 14/23 ТС	ГОСТ 10384—72
Колбы круглодонные на шлифах КШ250 29/32 ТС	ГОСТ 10384—72
Колбы плоскодонные на шлифах КШ 250 29/32 ТС	ГОСТ 25336—82
Мельница ножевая РМ -120 и лабораторная зерновая ЛМЗ	ТУ 1-01-0593—79

Патроны Диапак С16 (БиоХимМак), 0,4 г ТУ 4215-002-05451931—94

Патроны, заполненные силикагелем 60

(Merck), 0,5 г

Ротационный вакуумный испаритель фирмы  
BÜCHI, мод. R 205 (Швейцария)

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  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$  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 BEH C18) кондиционируют в потоке подвижной фазы ( $0,1\text{--}0,2 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) до стабилизации нулевой линии.

### 7.2. Приготовление растворов

7.2.1. *0,005 M раствор ортофосфорной кислоты:* ( $0,5 \pm 0,01$ ) г 98 % ортофосфорной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки.

7.2.2. Для приготовления подвижной фазы 1 смешивают ацетонитрил с 0,005 М раствором ортофосфорной кислоты в соотношении 40 : 60 по объему, используя мерные цилиндры.

7.2.3. Для приготовления подвижной фазы 2 смешивают ацетонитрил с 0,005 М раствором ортофосфорной кислоты в соотношении 65 : 35 по объему, используя мерные цилиндры.

#### 7.2.4. Приготовление элюентов для твердофазной экстракции.

*Элюент 1.* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 5 см<sup>3</sup> этилацетата и доводят объем до метки гексаном. Перемешивают. Элюент хранят в вытяжном шкафу и используют свежеприготовленным.

*Элюент 2.* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 20 см<sup>3</sup> этилацетата и доводят объем до метки гексаном. Перемешивают. Элюент хранят в вытяжном шкафу и используют свежеприготовленным.

*Элюент 3.* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 50 см<sup>3</sup> этилацетата и доводят объем до метки гексаном. Перемешивают. Элюент хранят в вытяжном шкафу и используют свежеприготовленным.

### 7.3. Приготовление основных и градуировочных растворов

7.3.1. *Основные растворы 1 и 2 с концентрацией 0,5 мг/см<sup>3</sup>:* точные навески изопротурона и дифлуфеникана ( $50 \pm 0,5$ ) мг помещают в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют в ацетонитриле и доводят объемы до метки тем же растворителем.

Градуировочные растворы изопротурона и дифлуфеникана с концентрациями 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 0,75 и 1,0 мкг/см<sup>3</sup> готовят методом последовательного разбавления основных растворов 1 и 2 по объему, используя соответственно подвижные фазы 1 и 2.

7.3.2. *Раствор № 1 с концентрацией изопротурона 1,0 мкг/см<sup>3</sup>:* в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 0,2 см<sup>3</sup> основного раствора 1 и доводят объем до метки подвижной фазой 1.

7.3.3. Раствор № 2 с концентрацией изопротурона  $0,75 \text{ мкг}/\text{см}^3$ : в мерную колбу вместимостью  $10 \text{ см}^3$  вносят  $7,5 \text{ см}^3$  раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой 1.

7.3.4. Раствор № 3 с концентрацией изопротурона  $0,5 \text{ мкг}/\text{см}^3$ : в мерную колбу вместимостью  $10 \text{ см}^3$  помещают  $5 \text{ см}^3$  раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой 1.

7.3.5. Раствор № 4 с концентрацией изопротурона  $0,2 \text{ мкг}/\text{см}^3$ : в мерную колбу вместимостью  $10 \text{ см}^3$  помещают  $2,0 \text{ см}^3$  раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой 1.

7.3.6. Раствор № 5 с концентрацией изопротурона  $0,1 \text{ мкг}/\text{см}^3$ : в мерную колбу вместимостью  $10 \text{ см}^3$  помещают  $1 \text{ см}^3$  раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой 1.

7.3.7. Раствор № 6 с концентрацией изопротурона  $0,05 \text{ мкг}/\text{см}^3$ : в мерную колбу вместимостью  $10 \text{ см}^3$  помещают  $0,5 \text{ см}^3$  раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой 1.

7.3.8. Раствор № 7 с концентрацией дифлюфеникана  $1,0 \text{ мкг}/\text{см}^3$ : в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  вносят  $0,2 \text{ см}^3$  основного раствора 2 и доводят объем до метки подвижной фазой 2.

7.3.9. Раствор № 8 с концентрацией дифлюфеникана  $0,75 \text{ мкг}/\text{см}^3$ : в мерную колбу вместимостью  $10 \text{ см}^3$  вносят  $7,5 \text{ см}^3$  раствора 6 и доводят объем до метки подвижной фазой 2.

7.3.10. Раствор № 9 с концентрацией дифлюфеникана  $0,5 \text{ мкг}/\text{см}^3$ : в мерную колбу вместимостью  $10 \text{ см}^3$  вносят  $5,0 \text{ см}^3$  раствора 6 и доводят объем до метки подвижной фазой 2.

7.3.11. Раствор № 10 с концентрацией дифлюфеникана  $0,2 \text{ мкг}/\text{см}^3$ : в мерную колбу вместимостью  $10 \text{ см}^3$  вносят  $2,0 \text{ см}^3$  раствора 6 и доводят объем до метки подвижной фазой 2.

7.3.12. Раствор № 11 с концентрацией дифлюфеникана  $0,1 \text{ мкг}/\text{см}^3$ : в мерную колбу вместимостью  $10 \text{ см}^3$  вносят  $1,0 \text{ см}^3$  раствора 6 и доводят объем до метки подвижной фазой 2.

Основные растворы 1 и 2 можно хранить в холодильнике при температуре  $0—4^\circ\text{C}$  в течение 1 месяца, градуировочные растворы – в течение суток.

При изучении полноты определения изопротурона и дифлюфеникана в почве, зерне и соломе зерновых используют ацетонитрильные растворы веществ. Растворы с концентрациями анализов  $1,0$  и  $10,0 \text{ мкг}/\text{см}^3$  готовят из основных растворов 1 и 2 с концентрациями изопротурона и дифлюфеникана  $0,5 \text{ мг}/\text{см}^3$  методом последовательного разбавления по объему ацетонитрилом.

#### 7.4. Построение градуировочного графика

Для установления градуировочных характеристик (площадь пика – концентрация изопротурона или дифлуфеникана в растворах) в хроматограф вводят по  $10 \text{ мм}^3$  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 изопротурона или дифлуфеникана в градуировочных растворах.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочные коэффициенты ( $K$ ) 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 изопротурона или дифлуфеникана в градуировочном растворе в  $\text{мг}/\text{см}^3$ ,

$C_k$  – результат контрольного измерения массовой концентрации изопротурона или дифлуфеникана в градуировочном растворе в  $\text{мг}/\text{см}^3$ ,

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

#### 7.5. Подготовка патронов для твердофазной экстракции

**Диапак С16:** Непосредственно перед употреблением в два последовательно соединенных патрона вносят сначала  $1 \text{ см}^3$  ацетонитрила, а затем  $1 \text{ см}^3$  воды.

**Патрон Силикагель 60:** Непосредственно перед употреблением через патрон пропускают  $2 \text{ см}^3$  гексана.

## 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 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»; ГОСТ Р 50436—92 (ИСО 950—79) «Зерновые. Отбор проб зерна»; ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб». Пробы зерна и соломы для определения остатков в урожае хранят в бумажной или тканевой упаковке при комнатной температуре. Для длительного хранения пробы почвы подсушиваются 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 диаметром 1 мм, зерно и солому измельчают на лабораторных мельницах.

## 9. Проведение определения

### 9.1. Определение изопротуриона и дифлюфеникана в воде водоемов

Две аликовоты воды по 50 см<sup>3</sup> пропускают отдельно через патроны Диапак С16. Фильтраты отбрасывают. Через каждый патрон пропускают 3 см<sup>3</sup> ацетонитрила. Элюаты 1 и 2 собирают по отдельности и упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток 1 растворяют в 0,5 см<sup>3</sup> подвижной фазы 1, а сухой остаток 2 – в 0,5 см<sup>3</sup> подвижной фазы 2. Первый раствор (10 мм<sup>3</sup>) вводят в жидкостный хроматограф для определения изопротуриона в соответствующих условиях хроматографирования (см. п. 9.3). Второй раствор хроматографируют в условиях соответствующих анализу дифлюфеникана.

### 9.2. Определение изопротуриона и дифлюфеникана в почве, зерне и соломе зерновых

По (20 ± 0,1) г почвы или измельченного на лабораторной мельнице зерна или (5 ± 0,1) г нарезанной ножом соломы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> воды и, спустя 2—3 мин, 40 см<sup>3</sup> ацетона. Экстрагируют на ультразвуковой бане в течение 10 мин. Массу фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» на воронке Бюхнера. Экстракцию повторяют, используя в качестве экстрагента 50 см<sup>3</sup> смеси ацетона и воды в соотношении 4 : 1. Объединенный экстракт упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С до полного удаления ацетона. Вод-

ный остаток (около 20 см<sup>3</sup>) фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» и пропускают через два, соединенных последовательно и откондиционированных по п. 7.5 патрона Диапак С16. Фильтрат отбрасывают. Изопротурон и дифлюфеникан элюируют 4 см<sup>3</sup> ацетона. Элюат упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С, сухой остаток растворяют в 2,0 см<sup>3</sup> гексана и количественно переносят в патрон Силикагель 60, откондиционированный гексаном по п. 7.5. Фильтрат отбрасывают. Патрон промывают двумя порциями по 2 см<sup>3</sup> гексана и 2 см<sup>3</sup> элюента 1. Промывки отбрасывают. Дифлюфеникан элюируют 5 см<sup>3</sup> элюента 2 и собирают элюат 1 в отдельную колбу. Патрон промывают 2 см<sup>3</sup> элюента 3. Промывку отбрасывают. Изопротурон элюируют 5 см<sup>3</sup> элюента 3, собирая отдельно элюат 2. Элюаты 1 и 2 упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С. Сухие остатки изопротурина в зерне и соломе растворяют в 1 см<sup>3</sup> подвижной фазы 1, а в почве – в 2 см<sup>3</sup> подвижной фазы 1. Сухие остатки дифлюфеникана в почве и зерне растворяют в 2 см<sup>3</sup> подвижной фазы 2, а остаток дифлюфеникана в соломе в 1 см<sup>3</sup> подвижной фазы 2.

### 9.3. Условия хроматографирования

Ультраэффективный жидкостный хроматограф «ACQUITY» фирмы Waters с быстросканирующим УФ-детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка ACQUITY UPLC BEH C18 (2,1 × 100) мм, 1,7 мкм (Waters). Температура колонки (30 ± 1) °С.

**Изопротурон:** Подвижная фаза 1: смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 40 : 60. Скорость потока элюента: 0,2 см<sup>3</sup>/мин. Рабочая длина волны УФ-детектора 240 нм. Объем вводимой пробы 10 мм<sup>3</sup>. Время удерживания изопротурина (4,2 ± 0,1) мин.

**Дифлюфеникан:** Подвижная фаза 2: смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 65 : 35. Скорость потока элюента: 0,2 см<sup>3</sup>/мин. Рабочая длина волны УФ-детектора 285 нм. Объем вводимой пробы 10 мм<sup>3</sup>. Время удерживания дифлюфеникана (4,7 ± 0,1) мин.

Линейные диапазоны детектирования изопротурина и дифлюфеникана сохраняются в интервале концентраций 0,01—1,0 мкг/см<sup>3</sup>.

### 10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание изопротурина и дифлюфеникана в воде ( $X$ , мг/дм<sup>3</sup>), в почве, зерне и соломе ( $X$ , мг/кг) вычисляют по формуле:

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

$S_x$  – площадь пика изопротуриона или дифлюфеникана на хроматограмме испытуемого образца, AU · сек (AU);

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

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

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

$f$  – полнота извлечения изопротуриона или дифлюфеникана, приведенная в табл.2, (%).

Содержание остаточных количеств изопротуриона или дифлюфеникана в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Пробы, дающие пики большие, чем стандартный раствор изопротуриона или дифлюфеникана с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>, разбавляют подвижной фазой 1 или 2, соответственно.

## 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;

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

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

## 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:  $(X \pm \Delta) \text{ мг/кг}$  при вероятности  $P = 0,95$ , где

$X$  – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

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

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

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

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

*содержание изопротурона в зерне менее 0,005 мг/кг, в почве – менее 0,01 мг/кг, дифлюфеникана в пробах почвы и зерна менее 0,01 мг/кг, содержание изопротурона и дифлюфеникана в пробах воды менее 0,001 мг/дм<sup>3</sup>, а в пробах соломы менее 0,02 мг/кг\**

\* 0,005 мг/кг – предел обнаружения изопротурона в зерне, 0,01 мг/кг – предел обнаружения дифлюфеникана в пробах почвы и зерна, изопротурона в пробах почвы; 0,001 мг/дм<sup>3</sup> – предел обнаружения изопротурона и дифлюфеникана в воде, а 0,02 мг/кг – предел обнаружения в пробах соломы.

### 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:

$$C_d = \Delta_{\pm X} + \Delta_{\pm X'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{\pm X}$  ( $\pm \Delta_{\pm X'}$ ) – 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:

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

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

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

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

Результат контроля процедуры  $K_K$  рассчитывают по формуле:

$$K_K = X' - X - C_o, \text{ где}$$

$X'$ ,  $X$ ,  $C_d$  – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{L,X'}^2 + \Delta_{L,X}^2} \quad (1)$$

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;

$R$  – 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, Санкт-Петербург).

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 01.5.04.679) и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2011.10036).

**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. Акопова  
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 21.10.11

Формат 60x88/16

Печ. л. 4,5  
Заказ 133

Тираж 200 экз.

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