

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ  
КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ  
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ,  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ  
И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**Сборник методических указаний**

**МУК 4.1.2162—4.1.2176—07**

**Издание официальное**

**ББК 51.21  
О37**

**О37      Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 221с.**

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

**ББК 51.21**

Формат 60x88/16

Печ. л. 14

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения  
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора  
117105, Москва, Варшавское ш., 19а  
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

## Содержание

1. Определение остаточных количеств 2,4-Д в масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2162-07.....	4
2. Определение остаточных количеств галоксифопа-р-метила и галоксифопа-р в воде, галоксифопа-р в почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, корнеплодах сахарной, кормовой и столовой свеклы, семенах и масле льна, рапса, сои, подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2163-07.....	17
3. Определение остаточных количеств дифеноконазола в картофеле, моркови и томатах методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2164-07.....	42
4. Определение остаточных количеств зета-циперметрина в семенах рапса, масле рапса (горчицы) методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2165-07.....	56
5. Определение остаточных количеств ипродиона в огурцах и томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2166-07.....	69
6. Определение остаточных количеств каптана и фолпета в воде, почве, каптана в яблоках, фолпета в клубнях картофеля и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2167-07.....	83
7. Определение остаточных количеств клопирагида в капусте, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2168-07.....	99
8. Определение остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах столовой и кормовой свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2169-07.....	113
9. Определение остаточных количеств прометрина в семенах кориандра методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2170-07.....	125
10. Определение остаточных количеств римсульфурана в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2171-07.....	138
11. Определение остаточных количеств тау-флувалината в зерне и соломе зерновых культур, в ягодах и соке винограда, зеленой массе пастбищных трав, семенах и масле рапса, сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2172-07.....	147
12. Определение остаточных количеств тиаметоксамина в луке, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2173-07.....	163
13. Определение остаточных количеств фамоксадона в плодах томатов, ягодах винограда, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2174-07.....	178
14. Определение остаточных количеств цимоксанила в томатах, винограде, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2175-07.....	198
15. Измерение концентраций 2,4 Д этилгексилового эфира в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2176-07.....	212

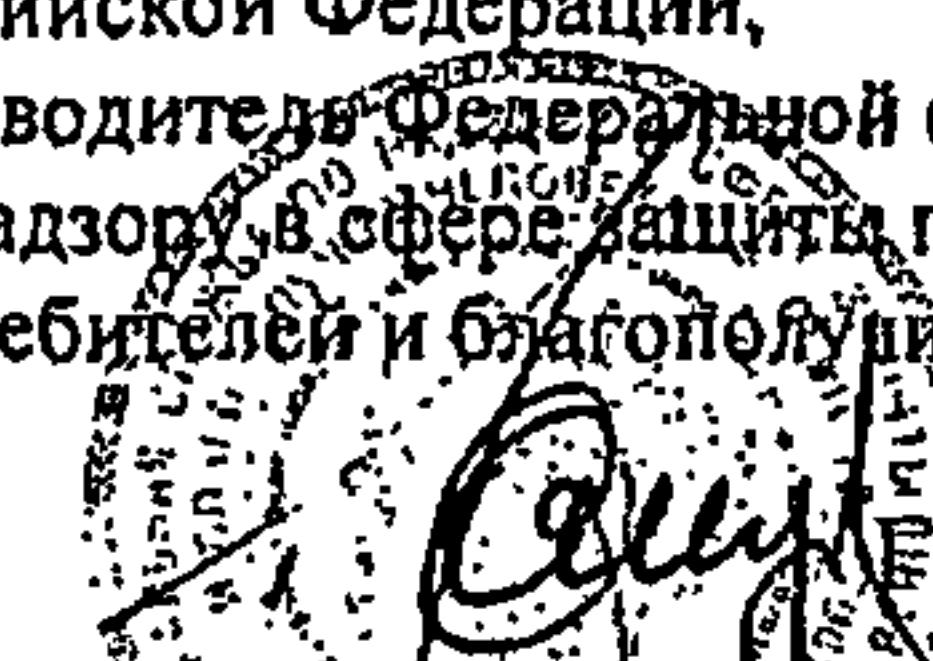
**УТВЕРЖДАЮ**

Главный государственный санитарный врач  
Российской Федерации,

Руководитель Федеральной службы

по надзору в сфере защиты прав

потребителей и благополучия человека

  
Г. Онищенко

« 16 » февраля 2007 г.

Дата введения: с 1 мая 2007 г.

#### 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ КАПТАНА И ФОЛПЕТА В ВОДЕ, ПОЧВЕ, КАПТАНА В ЯБЛОКАХ, ФОЛПЕТА В КЛУБНЯХ КАРТОФЕЛЯ И ВИНОГРАДЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**Методические указания  
МУК 4.1.2/б7-07**

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Каптана и Фолпета в воде в диапазоне 0,008 – 0,064 мг/кг; в почве в диапазоне 0,02 – 0,16 мг/кг; Каптана в яблоках и Фолпета в картофеле и винограде в диапазоне 0,02 – 0,16 мг/кг.

**Краткая характеристика препарата.**

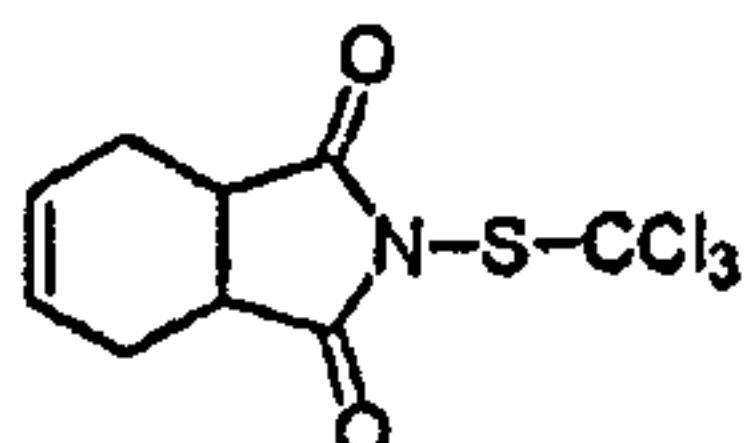
Фирма производитель: Мактешим Аган Индастриз Лтд.

Торговое название: Мерпан, СП (500 г/кг).

Название действующего вещества по ИСО: Каптан.

Название действующего вещества по ИЮПАК: N-трихлор-метилтиоциклогекс-4-ен-1,2-дикарбоксимид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула:  $C_9H_8Cl_3NO_2S$ ;

Молекулярная масса: 300,6;  
Агрегатное состояние: кристаллическое вещество;  
Цвет, запах: белое вещество, почти без запаха;  
Температура плавления: 178° С;  
Летучесть (давление паров): <1,3 мПа (при 25°С);  
Растворимость: в воде – 3,3 мг/дм<sup>3</sup>; в органических растворителях при 26° С (г/кг): ацетоне – 21; хлороформе – 70; ксилоле – 20; циклогексане – 23; толуоле – 6,9; этаноле – 2,9; диэтиловом эфире – 2,5; изопропаноле – 1,7; бензоле – 21.

Коэффициент перераспределения в системе октанол : вода: K<sub>ow</sub> logP – 2,8

Стабильность в водных растворах: нестабилен в щелочной среде. DT<sub>50</sub> - 32,4 час (pH 5), 8,3 час (pH 7), <2 мин. (pH 10) (20° С).

Отличается высокой реакционной способностью, быстро разрушается в биологических средах и почве.

#### Краткая токсикологическая характеристика.

Каптан относится к малоопасным веществам по острой оральной (LD<sub>50</sub> для крыс – 9000 мг/кг), дермальной (LD<sub>50</sub> для кроликов более 4500 мг/кг), но к опасным по ингаляционной токсичности (ЛК<sub>50</sub> для крыс – 668 мг/м<sup>3</sup>). Может вызывать раздражение кожи с sensibilizацией и слизистых оболочек глаз, имеются ограниченные сведения о канцерогенном эффекте в опытах на животных.

В России для Каптана установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,1 мг/кг массы тела человека; ОДК в почве – 1,0 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,2 мг/дм<sup>3</sup>; МДУ в продукции (мг/кг): содержание вещества не допускается во всех пищевых продуктах (на уровне чувствительности метода контроля).

**Область применения.** Каптан – контактный фунгицид с неспецифическим местом действия и коротким защитным действием. Высокоэффективен в борьбе с болезнями растений, вызываемыми ложнومучнисторяными грибами, в плодовых садах, на виноградниках, в посевах овощных культур и плантациях картофеля.

Зарегистрирован в России под торговым названием Мерпан, СП, 500 г/кг для применения в яблоневых садах против парши с нормой расхода 2 – 3 кг/га.

**Краткая характеристика препарата.**

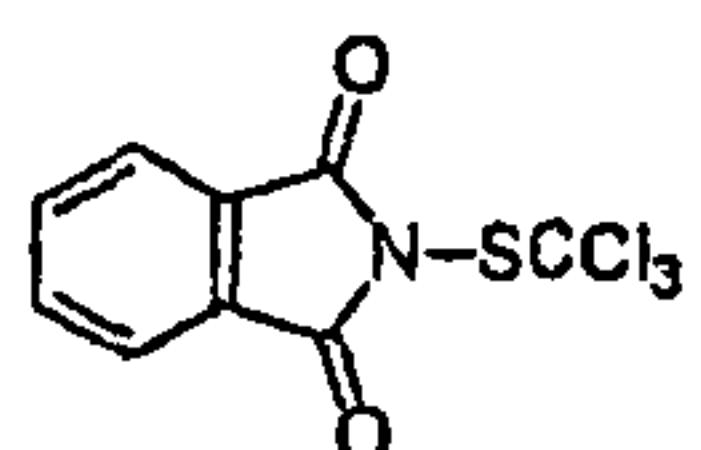
Фирма производитель: Мактешим Аган Индастриз Лтд.

Торговое название: Фольпан, СП (500 г/кг).

Название действующего вещества по ИСО: Фолпет.

Название действующего вещества по ИЮПАК: N-трихлорметилтиофталимид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S;

Молекулярная масса: 296,6;

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество;

Цвет, запах: белое вещество, почти без запаха;

Температура плавления: 177°C;

Летучесть (давление паров): 2,1 \* 10<sup>-2</sup> мПа (при 25°C);

Растворимость: в воде 0,8 мг/дм<sup>3</sup> при комнатной температуре; в органических растворителях при 25°C (г/дм<sup>3</sup>): толуоле – 26; метаноле – 3. Коэффициент перераспределения в системе октанол : вода: K<sub>ow</sub> logP – 3,11.

Стабильность в водных растворах: нестабилен в щелочной среде. DT<sub>50</sub> – 1,1 час (рН 7), в водных кислых растворах разрушается с DT<sub>50</sub> 10,5 час при рН – 3,0.

Отличается высокой реакционной способностью, быстро разрушается в биологических средах и почве.

**Краткая токсикологическая характеристика.**

Фолпет относится к малоопасным веществам по острой оральной (LD<sub>50</sub> для крыс >9000 мг/кг), дермальной (LD<sub>50</sub> для кроликов >4500 мг/кг), но к опасным по ингаляционной токсичности (ЛК<sub>50</sub> для крыс – 1890 мг/м<sup>3</sup> при 4 часовой экспозиции). Может вызывать раздражение кожи с сенсибилизацией и слизистых оболочек глаз, проявляет канцерогенный эффект в опытах на животных.

В России для Фолпета установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,01 мг/кг массы тела человека; ОДК в почве – 0,1 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,04 мг/дм<sup>3</sup>;

МДУ в продукции (мг/кг): содержание вещества в картофеле, винограде, плодовых ягодных, томатах не допускается (на уровне чувствительности метода контроля).

**Область применения.** Фолпет – контактный фунгицид с неспецифическим местом действия и коротким защитным действием. Высокоэффективен в борьбе с болезнями растений, вызываемыми ложномучиисторосяными и мучнисторосяными грибами, в плодовых садах, на виноградниках, в посевах овощных культур и плантациях картофеля.

Зарегистрирован в России под торговым названием Фолпан, СП, 500 г/кг для применения на виноградниках против милдью и плантациях картофеля против фитофтороза и макропориоза с нормой расхода 2,5 – 3 кг/га.

### 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 Таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1.

#### Метрологические параметры

Анализиру- мый объект	Диапазон оп- ределяемых концентраций мг/кг	Показатель точности (гра- ница относи- тельной по- грешности) $\pm \delta$ , $P=0,95$	Стандартное отклонение повторяемо- сти, $\sigma_r$ , %	Предел повто- ряемо- сти, $r$ , %	Предел воспроиз- водимости, $R$ , %
1	2	3	4	5	6
<b>КАПТАН</b>					
Вода	0,008 – 0,01	100	6	17	20
	0,01 – 0,064	50	5	14	18
Почва	0,02 – 0,1	50	9	25	29
	0,1 – 0,16	25	8	23	27

Продолжение таблицы 1.

1	2	3	4	5	6
Яблоки	0,02 – 0,1	50	10	28	31
	0,1 – 0,16	25	8	23	27
<b>ФОЛПЕТ</b>					
Вода	0,008 – 0,01	100	5	14	18
	0,01 – 0,064	50	4	11	14
Почва	0,02 – 0,1	50	8	23	27
	0,1 – 0,16	25	7	20	25
Картофель	0,02 – 0,1	50	10	28	31
	0,1 – 0,16	25	8	23	27
Виноград	0,02 – 0,1	50	8	23	27
	0,1 – 0,16	25	7	20	25

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

Таблица 2.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение,  
доверительный интервал среднего результата.

Анализируе- мый объект	Метрологические параметры, Р = 0,95, n = 20				
	Предел обнару- жения, мг/кг	Диапазон опре- деляемых кон- центраций, мг/кг	Среднее значение опреде- ления, %	Стандартное отклонение, S, %	Довери- тельный интервал среднего результата, $\pm$ , %
1	2	3	4	5	6
<b>КАПТАН</b>					
Вода	0,008	0,008 – 0,064	96	5,9	2,3
Почва	0,02	0,02 – 0,16	85	8,5	4,5
Яблоки	0,02	0,02 – 0,16	85	9,2	3,6

Продолжение таблицы 2

ФОЛПЕТ					
Вода	0,008	0,008 – 0,064	97	5,4	2,2
Почва	0,02	0,02 – 0,16	87	7,7	3,1
Картофель	0,02	0,02 – 0,16	85	9,7	3,8
Виноград	0,02	0,02 – 0,16	87	8,3	3,3

## 2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ.

Метод основан на определении Каптана и Фолпета методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации электронов после экстракции данных веществ из исследуемой пробы ацетоном и очистки экстракта путем перераспределения в несмешивающихся жидкостях и с помощью колоночной хроматографии на Флоризиле.

Идентификацию веществ проводят по времени удерживания путем сравнения с аналитическим стандартом, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора колонки и изменения температуры колонки.

## 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, РЕАКТИВЫ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, И МАТЕРИАЛЫ.

### 3.1. Средства измерений.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 20 г не ниже 2-го класса точности ГОСТ – 24104 – 2001.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 500 г 4-го класса точности ГОСТ – 24104 – 2001.

Колба мерная вместимостью 100 см<sup>3</sup> ГОСТ – 1770.

Цилиндры мерные вместимостью 500, 250, 100 см<sup>3</sup> ГОСТ – 1770.

Пипетки типа 3 исполнения I, I-го класса точности вместимостью 1, 2, 25 см<sup>3</sup> ГОСТ 29227.

Микрошлипци МШ – 10, ТУ 2.833.106.

Хроматограф газовый Цвет 500 М с детектором постоянной скорости рекомбинации электронов( $^{63}\text{Ni}$ ) и стеклянной насадочной колонкой длиной 1 м, внутренним диаметром 2мм. Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.2. Реактивы.*

Аналитический стандарт Каптана, содержание основного вещества 99,5% фирмы Мактешим Аган Индастриз Лтд.;

Аналитический стандарт Фолпета, содержание основного вещества 99,5% фирмы Мактешим Аган Индастриз Лтд.;

Азот особой чистоты ГОСТ – 9293.

Ацетон ч.д.а. ГОСТ – 2603;

Вода дистиллированная ГОСТ – 6709;

Гексан ч. ТУ 6-09-3375;

Насадка для колонки: 5% ХЕ-60 на Газохроме Q (100-120 меш).

Натрий хлористый ч.д.а., водный раствор массовой концентрации 40 г/дм<sup>3</sup> ГОСТ – 4233;

Флоризил зернением 60 – 100 меш. (Мерк, Германия);

Хлороформ ГОСТ – 2015;

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками

### *3.3. Вспомогательные устройства и материалы.*

Аппарат для встряхивания по ТУ 64-1-1081;

Баня ультразвуковая;

Вата медицинская гигроскопическая ГОСТ – 5556;

Воронка делительная вместимостью 1000 см<sup>3</sup> ГОСТ – 25336;

Воронка лабораторная типа В. ГОСТ – 25336;

Воронка Бюхнера ГОСТ – 9147;

Гомогенизатор высокоскоростной с объемом стакана не менее 200 см<sup>3</sup>;

Испаритель ротационный вакуумный ИР-1М ТУ 25-11-917;

Колба плоскодонная исполнения I ГОСТ – 25336;

Колба грушевидная с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 100 см<sup>3</sup> ГОСТ – 25336;

Колба остродонная с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 25 см<sup>3</sup> ГОСТ – 25336;

Колонка хроматографическая стеклянная для ГЖХ, длина 1 м, внутренний диаметр 3 мм.

Колонка хроматографическая стеклянная длиной 10 см и внутренним диаметром 7 мм;

Колба плоскодонная вместимостью 500 см<sup>3</sup> ГОСТ – 25336;

Насос водоструйный ГОСТ – 25336;

Фильтры бумажные обеззоленные (Синяя лента) ГОСТ – 12026;

Допускается использование оборудования с аналогичными или лучшими характеристиками

#### **4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.**

**4.1.** При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реагентами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый 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 допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

## **6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.**

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

-процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха  $(20\pm5)^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности не более 80%.

-выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

## **7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ОПРЕДЕЛЕНИЙ.**

### ***7.1. Подготовка растворителей.***

Все растворители используют свежеперегнанными. Перегонку растворителей проводят, строго отбирая фракцию, соответствующую по температуре кипения основному веществу.

### ***7.2. Приготовление стандартных и градуировочных растворов Каптана и Фолпета.***

Основные растворы Каптана и Фолпета готовят, количественно перенося навески данных веществ массой по 10 мг в мерные колбы вместимостью  $100 \text{ см}^3$ . В колбы вносят  $20 \text{ см}^3$  ацетона, содержимое колб перемешивают до полного растворения кристаллов Каптана и Фолпета. Объем содержимого в колбах доводят до метки гексаном, после чего содержимое колб тщательно перемешивают. Получают растворы Каптана и Фолпета массовыми концентрациями  $100 \text{ мкг}/\text{см}^3$  (раствор № 1).

Методом последовательного разбавления раствора № 1 гексаном в мерных колбах готовят рабочие растворы с концентрациями Каптана и Фолпета 0,2, 0,4, 0,6, 1,0, 1,3, 1,6  $\text{мкг}/\text{см}^3$ , которые могут храниться в холодильнике не более 10 сут.

Основные и градуировочные растворы Каптана и Фолпета хранят в холодильнике. Срок годности основных растворов – 4 мес., градуировочных растворов – 1 мес.

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

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Каптана и Фолпета в растворе устанавливают методом абсолютной калибровки по стандартным растворам с концентрациями 0,2, 0,4, 0,6, 1,0, 1,3 и 1,6  $\text{мкг}/\text{см}^3$ .

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по  $5 \text{ мм}^3$  каждого градуировочного раствора Каптана и Фолпета и хроматографируют в условиях п.

9.3. Проводят не менее 3 параллельных измерений и находят среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации. По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ от концентрации Каптана и Фолпета в растворе в мкг/см<sup>3</sup>

#### *7.4. Подготовка колонки для очистки экстракта.*

Колонка для очистки экстракта готовится непосредственно в процессе испытания. На дно колонки помещают ватный тампон, на который насыпают слой сернокислого натрия толщиной 5 мм и суспензию Флоризила (насыпной объем – 4 см<sup>3</sup>) в 20 см<sup>3</sup> смеси гексан-хлороформ (1:1). Не позволяя просохнуть верхней кромке Флоризила, на него насыпают слой сернокислого натрия толщиной 10 мм. Через колонку последовательно пропускают 30 см<sup>3</sup> смеси гексан-хлороформ (1:1) и 40 см<sup>3</sup> смеси гексан-хлороформ (8:2). В момент достижения растворителем верхней кромки слоя сернокислого натрия колонка готова к внесению экстракта.

#### *7.5. Проверка хроматографического поведения Каптана и Фолпета на колонке для очистки экстракта.*

Хроматографическое поведение Каптана и Фолпета проверяют каждый раз при использовании новой партии Флоризила. Для этого в подготовленную по п. 7.4. колонку вносят 2 см<sup>3</sup> раствора Каптана и Фолпета в смеси гексан-хлороформ (8:2) массовой концентрацией 50 мкг/см<sup>3</sup>. Раствору дают впитаться в фильтрующий слой, после чего через колонку пропускают 40 см<sup>3</sup> смеси гексан-хлороформ (8:2) со скоростью не более 5 см<sup>3</sup>/мин, элюат отбрасывают. Через колонку пропускают 70 см<sup>3</sup> хлороформа, отбирая фракции элюата объемом по 10 см<sup>3</sup>. Каждую отобранную фракцию упаривают на ротационном испарителе в остродонной колбе до объема около 1 см<sup>3</sup>.

Сухой остаток в отгонной колбе растворяют в 2 см<sup>3</sup> гексана и исследуют на газовом хроматографе по п. 9.3. При обнаружении Каптана и Фолпета в последних двух фракциях элюата в методику очистки экстракта по п. 9.2. вносят соответствующие корректизы.

#### *7.6. Подготовка газохроматографической колонки.*

Готовую насадку (5% ХЕ-60 Газохроме Q зернением 100-120 меш) засыпают в стеклянную колонку и уплотняют под вакуумом. Колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют при температуре термостата колонок 240°С и расходе газа-носителя 40 см<sup>3</sup>/мин в течение 8 – 10 часов.

## **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 ГОСТ 7176-85 «Картофель свежий продовольственный заготовляемый и поставляемый. ТУ», ГОСТ 27572-74 «Яблоки свежие для промышленной переработки. ТУ», ГОСТ 25896-83 «Виноград свежий столовый. ТУ».

Отобранные пробы воды, сырой почвы и продукции с высокой влажностью хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре не выше +4<sup>0</sup>С не более 3-х суток.

Для длительного хранения пробы почвы подсушиваются при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в течение года.

Для длительного хранения растительные образцы замораживаются и хранятся в холодильнике при -18<sup>0</sup>С до 2-х лет.

## **9. ПРОВЕДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЙ.**

### **9.1. Экстракция.**

#### **9.1.1. Вода.**

Пробу воды объемом 50 см<sup>3</sup> переносят в делительную воронку и экстрагируют Калтан или Фоллет гексаном двумя порциями по 20 мл при встряхивании в течение 1 мин. Объединенный экстракт фильтруют через слой (10 г) безводного сульфата натрия и упаривают на ротационном испарителе до объема около 1 см<sup>3</sup>, остаток растворителя удаляют в токе азота. Сухой остаток перерастворяют в 2,0 см<sup>3</sup> гексана и используют для хроматографического анализа.

#### **9.1.2. Почва.**

Пробу почвы массой 20 г помещают в плоскодонную колбу и заливают 60 см<sup>3</sup> ацетона. Содержимое колбы встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 20 мин или выдерживают на ультразвуковой бане в течение 5 мин, после чего фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр под вакуумом. Фильтр с осадком переносят в коническую кол-

бу, куда добавляют 60 см<sup>3</sup> ацетона. Содержимое колбы интенсивно встряхивают в течение 2 мин, после чего фильтруют аналогичным образом. Экстракты объединяют.

Объединенный фильтрат переносят в цилиндр вместимостью 250 см<sup>3</sup>, объем содержимого в цилиндре доводят до 150 см<sup>3</sup> ацетоном. Отбирают из цилиндра в делительную воронку 75 см<sup>3</sup> ацетонового экстракта. Туда же добавляют 300 см<sup>3</sup> раствора хлорида натрия массовой концентрацией 40 г/дм<sup>3</sup> и 50 см<sup>3</sup> гексана. Содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение 1 мин, после разделения фаз отбирают верхний гексановый слой. Экстракцию повторяют, используя свежую порцию гексана объемом 50 см<sup>3</sup>. Экстракты объединяют.

Объединенный экстракт фильтруют через слой (10 г) безводного сульфата натрия и упаривают на ротационном испарителе до объема около 1 см<sup>3</sup>, остаток растворителя в концентраторе удаляют в токе азота. Далее проводят определение, как указано в разделе 9.2.

#### *9.1.3. Клубни картофеля, яблоки и ягоды винограда.*

Навеску гомогенизированной пробы растительного материала массой 20 г помещают в коническую колбу, куда добавляют 75 см<sup>3</sup> ацетона. Содержимое колбы встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 20 мин, после чего фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр под вакуумом. Фильтр с осадком переносят в коническую колбу, куда добавляют 75 см<sup>3</sup> ацетона. Содержимое колбы встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 20 мин или выдерживают на ультразвуковой ванне в течение 5 мин, после чего фильтруют аналогичным образом. Объединенный фильтрат переносят в цилиндр вместимостью 250 см<sup>3</sup>, объем содержимого в цилиндре доводят до 200 см<sup>3</sup> ацетоном.

В делительную воронку объемом 1000 см<sup>3</sup> вносят 100 см<sup>3</sup> ацетонового экстракта, 400 см<sup>3</sup> раствора хлорида натрия массовой концентрацией 40 г/дм<sup>3</sup> и 60 см<sup>3</sup> гексана. Содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение 1 мин, после разделения фаз отбирают верхний гексановый слой. Экстракции повторяют, используя свежую порцию гексана объемом 60 см<sup>3</sup>. Объединенный экстракт обезвоживают в плоскодонной колбе добавлением 20 г безводного сульфата натрия и упаривают на ротационном испарителе до объема около 1 см<sup>3</sup>. Остаток растворителя в отгнанной колбе удаляют в токе азота.

#### *9.2. Очистка экстракта.*

Сухой остаток в отгонной колбе растворяют в 2 см<sup>3</sup> смеси гексан-хлороформ (8:2) и переносят в подготовленную по п. 7.4. колонку. Обмывают колбу еще 2 см<sup>3</sup> смеси (Общий объем смеси 4 см<sup>3</sup>) и ее также наносят на колонку. Экстракту дают впитаться в фильтрую-

щий слой, после чего через колонку пропускают 40 см<sup>3</sup> смеси гексан-хлороформ (8:2) со скоростью не более 5 см<sup>3</sup>/мин, элюат отбрасывают. В колонку вносят 50 см<sup>3</sup> смеси гексан-хлороформ (1:1). После прекращения выхода элюата из колонки его упаривают на ротационном испарителе в остродонной колбе до объема около 1 см<sup>3</sup>, остаток растворителя удаляют в токе азота. Сухой остаток в колбе перерастворяют в 1 см<sup>3</sup> гексана при анализе почвы или 2 см<sup>3</sup> при анализе растительного материала и используют для хроматографического анализа.

### 9.3. Условия хроматографирования.

Условия хроматографирования:

Хроматограф Цвет 500 М с детектором постоянной скорости рекомбинации электронов. Рабочая шкала электрометра 64\*10<sup>10</sup>. Скорость движения ленты самописца 3 мм/мин.

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренний диаметром 2 мм. Носитель – Газохром Q зернением 100 – 120 меш, неподвижная фаза – 5% ХЕ-60.

Температура термостата колонок – 190<sup>0</sup>С, детектора – 300<sup>0</sup>С, испарителя - 120<sup>0</sup>С.

Скорость расхода газа-носителя – 40 см<sup>3</sup>/мин.

Объем пробы, вводимый в испаритель – 5 мм<sup>3</sup>, абсолютное время удерживания Каптана – 4,3 мин, Фолпета – 3,8 мин.

Линейный диапазон детектирования данных веществ – 1 – 8 нг.

При обнаружении на хроматографе пика со временем удерживания, соответствующим времени удерживания пика Каптана и Фолпета в градуировочных растворах, определяют его высоту и по градуировочному графику находят соответствующую ей массу Каптана и Фолпета. Если высота пика данного из анализируемых веществ превышает верхнее значение градуировочного графика, экстракт разбавляют гексаном, фиксируют новое значение объема экстракта и проводят его повторный хроматографический анализ.

## 10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Для определения содержания Каптана и Фолпета в пробах методом ГЖХ используют следующую формулу:

$$X = \frac{S_{\text{пр}} \cdot A \cdot V \cdot D}{100 \cdot S_{\text{ст}} \cdot t} \times P$$

где  $X$  - содержание Каптана (Фолпета) в пробе, мг/кг;  
 $S_{ст}$  - площадь пика стандарта, мВ;  
 $S_{пр}$  - площадь пика образца, мВ;  
 $A$  - концентрация стандартного раствора, мкг/см<sup>3</sup>;  
 $V$  - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;  
 $m$  - масса анализируемого образца, г;  
 $D$  - фактор разбавления, учитывающий взятие аликовот в ходе определения.  
 $P$  - содержание Каптана (Фолпета) 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):

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

где  $X_1, X_2$  - результаты параллельных определений, мг/кг;  
 $r$  - значение предела повторяемости (таблица I), при этом  $r = 2.8 \sigma_r$ .

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предел 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;  
 $\Delta = \delta^* \bar{X} / 100$ ,  
 $\delta$  - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица I), %.

В случае если содержание компонента меньше нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:  
«содержание вещества в пробе менее 0,02мг/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  $C_d$  должна удовлетворять условию:

$$C_d = \Delta_{\pm} \bar{x} + \Delta_{\pm} \bar{x}',$$

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

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

где  $\Delta$  - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta * X / 100,$$

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

Результат контроля процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_d,$$

где  $\bar{X}'$ ,  $\bar{X}$ ,  $C_d$  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:

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

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 ( $R$ )

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

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

$R$  – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

#### 14. РАЗРАБОТЧИКИ

Калинин В.А., профессор, канд. с-х. наук., Довгилевич Е.В., ст.н.сотр., канд. биол.наук, Калинина Т.С., ст.н. сотр., канд. с-х. наук, Довгилевич А.В., ст.н.сотр., канд.хим.наук.

Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева.  
Учебно-научный консультационный центр «Агрозэкология пестицидов и арохимикатов».

Адрес: 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1.

Телефон: (495) 976-37-68, факс: (495) 976-43-26.

Цимбалаев С.Р., Есютина Г.С. – Всероссийский научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности – ВНИИКОП.

Адрес: 142700, г. Видное Московской области, ул. Школьная, 78.

Рук.   
 А.Н.Д. 98  
 Г.С.Е.