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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник
МУК 4.1.2845—11, 4.1.2851—4.1.2858—11

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—164 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «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 28.12.2010 № 3).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 31.03.2011.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Редактор Е. В. Николаева
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 15.07.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 10,25

Тираж 200 экз. Заказ 94

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

Содержание

Определение остаточных количеств Азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2845—11 4
Определение остаточных количеств Индоксакарба в луке-перо, луке-репке, плодах томата, томатном соке, семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2851—11 21
Определение остаточных количеств Квинмерака в воде, почве, семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2852—11 ... 43
Определение остаточных количеств Мезотриона в кукурузном масле методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2853—11 65
Определение остаточных количеств Проквиназида в зерне и соломе зерновых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2854—11 82
Определение остаточных количеств Пропиконазола в ягодах земляники и ягодных кустарников методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2855—11 97
Определение остаточных количеств Просульфокарба в воде, почве и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2856—11 111
Определение остаточных количеств Тербутилазина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2857—11 128
Определение остаточных количеств Топрамезона в воде, почве, зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2858—11 143

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
31 марта 2011 г.
Дата введения: с момента утверждения.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Просульфокарба в воде, почве и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2856—11

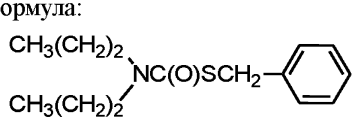
Общие положения и область применения

Свидетельство об аттестации методики от 01.12.2010 № 0058.29.11.10.

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Просульфокарба в воде в диапазоне 0,005 – 0,05 мг/дм^3 и в почве в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, а также уровня остаточных количеств в клубнях картофеля в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИЮПАК: S-бензил дипропилтиокарбамат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{21}NOS$.

Молекулярная масса: 251,4.

Агрегатное состояние: жидкость.

Цвет, запах: от бесцветного до соломенно-желтого цвета со сладковатым запахом.

Давление паров: 6,9 мПа (при 25 °С).

Коэффициент распределения октанол–вода: K_{ow} logP = 4,65 (при 25 °С).

Температура плавления: 20 °С.

Температура кипения: 341 °С.

Растворимость в воде мг/дм^3 (20 °С): 13,2.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): ацетон – 250; н-гептан – 250; ксилол – 250; этилацетат – 250.

Гидролизуется в водных растворах – DT_{50} более 159 дней при pH 7.

В почве в аэробных условиях подвергается микробиологическому разложению с периодом полуразложения (DT_{50}) от 12 до 49 дней (21,5 °С).

Краткая токсикологическая характеристика: Просульфокарб относится к веществам малоопасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс от 1 820 до 1 958 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг), но умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 ч) более 4 700 мг/м^3). Не обладает тератогенным и мутагенным эффектом для крыс и кроликов.

Область применения: Просульфокарб – селективный гербицид из группы производных тиокарбаминовой кислоты, ингибирует синтез липидов в растениях. Проникает в растения через корни и листья и подавляет рост меристематических тканей. Используется для борьбы с рядом злаковых и двудольных сорных растений (включая лисохвост, метлицу, подмаренник цепкий и др.).

В России проходит регистрационные испытания в качестве гербицида для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорными растениями путем направленного опрыскивания поверхности почвы до всходов культуры в посадках картофеля с рекомендуемой нормой расхода по препарату 5,0 дм^3/га, однократно.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ПДК в воде водоема – 0,005 мг/дм^3; ПДК в почве – 0,2 мг/кг; МДУ в продукции (мг/кг): в клубнях картофеля – 0,1.

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 Просульфокарба

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ± δ, %, P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	0,005—0,01 вкл.	100	2,4	6,7	8,0
	0,01—0,05 вкл.	50	3,5	9,7	11,6
Почва	0,01—0,1 вкл.	50	2,6	7,2	8,6
Клубни картофеля	0,01—0,1 вкл.	50	3,8	10,6	12,6

Таблица 2

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

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, ±, %
Вода	0,005	0,005—0,05	84,2	3,92	4,33
Почва	0,01	0,01—0,1	75,6	2,1	3,26
Клубни картофеля	0,01	0,01—0,1	82,4	2,4	4,71

2. Метод измерений

Метод основан на определении Просульфокарба с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта на колонках с окисью алюминия и концентрирующих патронах Диапак Амин.

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 «OHAUS», EP 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 ± 0,038 г «ACCULAB» V600, соответствуют классу точности по ГОСТ 24104—2001 – средний (III)	
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц для жидкостной хроматографии «Hamilton, 1700», объем 100 $мм^3$, фирма «SUPELCO», кат. № 26281	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
pH-метр/милливольтметр pH-150 0…14 pH; ± 1 999 мВ, номер госрегистрации 10663	
Хроматограф жидкостной Waters 515 с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу, номер госрегистрации 15311-02	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Просульфокарб, CAS 52888-80-9, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 95,0 %, фирма «Dr. Ehreustorfer GmbH», аккредитованная по ИСО-9001-2000	
Алюминий окись для хроматографии, ч	ТУ 6-09-3916—75
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86

Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода бидистиллированная (бидистиллят), деионизированная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709—72
Гелий очищенный, марки «А»	ТУ 51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцово-кислый, ч.д.а.	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711-81
Концентрирующие патроны Диапак Амин (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

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 Амин	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE»	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OL-SZTYN UM-4	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные,	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма «Buchi»	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$,	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 $см^3$ и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая стальная, длиной 150 мм, с внутренним диаметром 3,9 мм, XTerra MS C 18, зернение 5 мкм, фирма «Waters»	

Насос диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport	
Предколонка хроматографическая стальная, Symmetry C 8, длиной 20,0 мм, внутренним диаметром 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters»	
Сито лабораторное с полотном из латуни или нержавеющей стали с размером ячеек 1 мм	ГОСТ 3826—82 и ГОСТ 6613—86
Стаканы стеклянные термостойкие объемом 50—500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 $см^3$ и приемной конической колбой объемом 1 000 $см^3$	
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 $см^3$	
Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 $см^3$	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 ± 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 Амин для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонке с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак Амин, построение калибровочной кривой.

7.1. Подготовка органических растворителей

Для проведения анализа следует использовать растворители «прозрачные» при длине волны 220 нм. Для проверки 100 $см^3$ растворителя выпаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и хроматографируют. При недостаточной чистоте растворитель подвергают дополнительной очистке.

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 $г/дм^3$. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 $см^3$ 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 $см^3$ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 $г/дм^3$.

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

Дистиллят помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 $см^3$ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 $г/дм^3$ 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

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанные ацетонитрил и очищенную воду.

В плоскодонную колбу объемом 1 000 $см^3$ помещают 500 $см^3$ ацетонитрила и 400 $см^3$ очищенной воды. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 $см^3$/мин в течение 5 мин, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 мин.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Просульфокарба 1,0 $мг/см^3$.

Взвешивают 50 мг Просульфокарба в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и построения калибровочной кривой.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Просульфокарба 10,0 $мкг/см^3$.

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 100 $см^3$ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для построения калибровочной кривой.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Просульфокарба 1,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 3 используется для построения калибровочной кривой.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Просульфокарба 0,5 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 4 используется для построения калибровочной кривой.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Просульфокарба 0,2 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 50 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 5 используется для построения калибровочной кривой.

7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией Просульфокарба 0,1 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 6 используется для построения калибровочной кривой.

7.2.2.7. Стандартные растворы Просульфокарба с концентрацией 5,0, 2,0, 1,0, 0,5, 0,2 и 0,1 мкг/см^3 для изучения хроматографического поведения и внесения в контрольные образцы.

Методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 5,0, 2,0, 1,0, 0,5, 0,2 и 0,1 мкг/см^3, и используют эти растворы для изучения хроматографического поведения на патронах Диапак Амин и на колонках с окисью алюминия, а также для внесения в контрольные образцы воды, почвы и клубней картофеля.

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

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

7.4. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта

7.4.1. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 3 г окиси алюминия с зернением 40/250 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. Непосредственно перед использованием колонку промывают 10 см^3 ацетонитрила.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Просульфокарба на колонке с окисью алюминия

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора Просульфокарба в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мкг/см^3 и упаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 гексана, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3 и упаривают досуха при температуре не выше 30 °С, растворяют в 2 см^3 ацетонитрила и хроматографируют. Исходную колбу обмывают двумя порциями гексана объемом по 5 и 10 см^3, затем двумя порциями смеси гексана с ацетоном в соотношении 10 : 1 объемом по 10 см^3 каждая и последовательно вносят их на колонку. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы объемом 100 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 см^3 ацетонитрила и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие Просульфокарб, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Просульфокарба на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии окиси алюминия.

7.5. Подготовка концентрирующего патрона Диапак Амин для очистки экстрактов

7.5.1. Подготовка концентрирующего патрона Диапак Амин для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 см^3/мин.

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

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 $см^3$ гексана. Элюат отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения Просульфокарба на концентрирующем патроне Диапак Амин

Из стандартного раствора Просульфокарба в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ гексана, тщательно обмывая стенки концентратора, и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и хроматографируют. Исходный концентратор обмывают тремя порциями гексана объемом по 10, 5 и 5 $см^3$ и последовательно вносят их на патрон. Элюат после прохождения каждой порции собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Просульфокарб, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюента.

7.6. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку XTerra MS C18 с предколонкой Symmetry C8 устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 $см^3$/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» от 21.08.1979 № 2051-79, а также ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.3.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 27853—88, ГОСТ 13341—77 «Свежие и свежемороженые овощи, картофель, бахчевые, фрукты, ягоды, грибы. Правила приемки и методы отбора проб».

Пробы воды хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С.

Пробы клубней картофеля – в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре –18 °С.

Для длительного хранения пробы почвы подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в темной таре в течение года. Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Вода

9.1.1. Экстракция

Пробу воды объемом 100 $см^3$ помещают в делительную воронку объемом 250 $см^3$. Просульфокарб экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 30 $см^3$, встряхивая каждый раз делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$, собирая его через слой безводного сульфата натрия. Экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ ацетонитрила и хроматографируют.

9.2. Почва и клубни картофеля

9.2.1. Экстракция

Пробу почвы весом 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 $см^3$, прибавляют 10 $см^3$ дистиллированной воды и выдерживают 5 мин при комнатной температуре (клубни картофеля не смачивают). Просульфокарб экстрагируют 50 $см^3$ ацетонитрила в течение 5 мин в ультразвуковой ванне и дополнительно 5 мин на аппарат для встряхивания проб. Затем пробу центрифугируют в течение 5 мин при скорости 4 000 об./мин. Супернатант фильтруют через фильтр «красная лента» в коническую колбу объемом 250 $см^3$ с 5 г сухого хлористого натрия. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 $см^3$ ацетонитрила, в тех же условиях. Супернатанты объединяют в конической колбе с хлористым натрием, перемешивают и выдерживают при комнатной температуре 10 мин. Затем содержимое колбы (без нерастворившейся соли) переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$ и выдерживают 5 мин. Выделивший-

ся нижний водный слой отбрасывают, а верхний ацетонитрильный собирают в концентратор объемом 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия, осушитель обмывают дополнитеьно 10 $см^3$ ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Далее экстракт подвергают очистке на колонках с окисью алюминия.

9.2.2. Очистка экстракта на колонках с окисью алюминия

Сухой остаток, полученный по п. 9.2.1, растворяют в 5 $см^3$ гексана, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на подготовленную колонку. Элюат отбрасывают. Исходную колбу обмывают 15 $см^3$ гексана и вносят на колонку, элюат также отбрасывают. Просульфокарб элюируют с колонки 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 10 : 1. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее экстракт подвергают очистке на концентрирующих патронах Диапак Амин.

9.2.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак Амин

Сухой остаток, полученный по п. 9.2.2, растворяют в 5 $см^3$ гексана, тщательно обмывая стенки концентратора, и вносят на заранее кондиционированный патрон. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$. Исходный концентратор обмывают 15 $см^3$ гексана, вносят на патрон, объединяют элюат с предыдущим в концентраторе объемом 100 $см^3$ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила, и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.3. Условия хроматографирования

Хроматограф жидкостной Waters 515 с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу, номер госрегистрации 15311-02 или другой с аналогичными характеристиками.

Колонка стальная XTerra MS C18, 150 мм × 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Предколонка стальная Symmetry C8, 20 мм × 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Температура колонки: 30 °С.

Скорость потока подвижной фазы: 1 $см^3$/мин.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода в соотношении 500 : 400.
Длина волны: 220 нм.
Время удерживания Просульфокарба 12,535 мин ± 3 %.
Чувствительность не менее 0,005 AUFS (единиц абсорбции на шкалу).
Объем вводимой пробы: 20 мм^3.
Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа Millenium 3.05.01.
Альтернативная обработка результатов.
Содержание Просульфокарба рассчитывают по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{S_{ïð} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{ïð} \cdot m} \cdot P \text{, где}$$

X – содержание Просульфокарба в пробе, мг/кг или мг/дм^3;
$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм;
$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мм;
A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;
V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;
m – масса анализируемого образца, г (см^3);
P – содержание Просульфокарба 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):

$$\frac{2 \cdot \left| \tilde{O}_1 - \tilde{O}_2 \right| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le r \text{, где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;
r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом r = 2,8 × σ_r.
При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot \bar{O}/100,$$

δ – 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 0,01 мг/кг*»*,

* – *0,01 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 $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot \bar{O}/100, \text{ где}$$

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{O}' - \bar{O} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{O}'$, $\bar{O}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компо-

нента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{\Delta^2_{\ddot{e},\tilde{O}'} + \Delta^2_{\ddot{e},\tilde{O}}}$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

$$\frac{2 \cdot \left|\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2\right| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le R \text{, где} \qquad (3)$$

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

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

14. Разработчики

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

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

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (495) 976-37-68, факс: (495) 976-43-26.

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 0058.29.11.10 от 01.12.2010 и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2011.09734).

Приложение 1

Полнота извлечения Просульфокарба из воды, почвы и клубней картофеля (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Полнота определения, %
Вода	0,005	0,0042 ± 0,0001	84,0
	0,01	0,0085 ± 0,0002	85,0
	0,02	0,0163 ± 0,0007	81,5
	0,05	0,0426 ± 0,002	85,2
Почва	0,01	0,0075 ± 0,0002	75,0
	0,02	0,0153 ± 0,0003	76,5
	0,05	0,0390 ± 0,0005	78,0
	0,10	0,0726 ± 0,001	72,6
Клубни картофеля	0,01	0,0079 ± 0,0002	79,6
	0,02	0,0162 ± 0,0007	81,0
	0,05	0,0418 ± 0,0006	83,6
	0,10	0,0857 ± 0,002	85,7

Приложение 1

Полнота извлечения Топрамезона из воды, почвы, зеленой массы, зерна и масла кукурузы (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено Топрамезона, мг/кг	Обнаружено Топрамезона, мг/кг	Полнота извлечения, %
Вода	0,005	0,0041 ± 0,0001	81,2
	0,010	0,0087 ± 0,0001	87,2
	0,020	0,0174 ± 0,0002	87,2
	0,050	0,0403 ± 0,0007	80,6
Почва	0,01	0,0083 ± 0,0001	83,4
	0,02	0,0152 ± 0,0002	76,0
	0,05	0,0411 ± 0,0004	82,1
	0,10	0,0846 ± 0,0004	84,6
Зерно кукурузы	0,01	0,0075 ± 0,0001	75,2
	0,02	0,0166 ± 0,001	83,1
	0,05	0,0416 ± 0,0003	83,3
	0,10	0,0736 ± 0,0017	73,6
Масло кукурузы	0,01	0,0086 ± 0,0002	86,4
	0,02	0,0182 ± 0,0004	91,
	0,05	0,0414 ± 0,0004	82,8
	0,10	0,0920 ± 0,0014	92,0
Зеленая масса кукурузы	0,05	0,0399±0,0007	79,8
	0,10	0,0788±0,0017	78,8
	0,20	0,1498±0,0030	74,9
	0,50	0,3744±0,0048	74,9

gost.e-ecolog.ru