**Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах

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

Издание официальное

**Москва • 2011**

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах

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

ББК 51.21+51.23
О60

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

ISBN 978—5—7508—1049—9

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

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

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

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

**ББК 51.21+51.23**

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

Подписано в печать 16.11.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 5,5

Тираж 200 экз. Заказ 145

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

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

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

## Содержание

Определение остаточных количеств Изоксафлютола в виде RPA 202248 в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2905—11 ..... 4

Определение остаточных количеств Этаметсульфурон-метила в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2908—11 ..... 21

Определение остаточных количеств Фосэтил алюминия в плодах огурца, томата и томатном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2910—11 ..... 40

Определение остаточных количеств Римсульфурона в плодах томата и томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2911—11 ..... 55

Определение остаточных количеств Лямбда-Цигалотрина в семенах и масле подсолнечника методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2915—11 ..... 74

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств Римсульфурона в плодах томата и томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

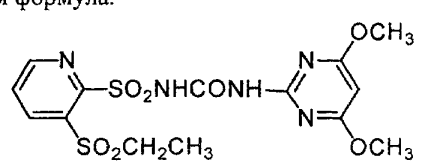
## Методические указания МУК 4.1.2911—11

Свидетельство о метрологической аттестации № 0068.03.12.10 от 08.12.2010.

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

Название действующего вещества по ИЮПАК: 1-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-3-(3-этилсульфонил-2-пиридилсульфонил) мочевина:

Структурная формула:




Молекулярная масса: 431,4.

Эмпирическая формула: $C_{14}H_{17}N_5O_7S_2$.

Агрегатное состояние: бесцветные кристаллы.

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

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

Коэффициент распределения октанол–вода (25 °С): $K_{ow}$logP = 0,288 (pH 5), – 1,47 (pH 7).

pKa – 4,0.

Температура плавления: 176—178 °С.

Плотность: 0,784 г/см$^3$.

Растворимость в воде (25 °С): 0,135 мг/дм$^3$ (pH 5), 7,3 мг/дм$^3$ (pH 7), 5,56 мг/дм$^3$ (pH 9).

В воде гидролизуется (при 25 °С): $DT_{50}$ 4,6 дня (pH 5), 7,2 дня (pH 7), 0,3 дня (pH 9).

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

Римсульфурон быстро разлагается в почве. Подвергается главным образом химическому гидролизу и в очень малой мере микробиологической деградации. Скорость деградации зависит от pH, так как соединение стабильно в нейтральной среде и быстрее разлагается в щелочных и кислых почвах. $DT_{50}$ в почве составляет 10—20 дней (в лабораторных условиях).

В растениях разлагается в течение нескольких часов: $DT_{50}$ в кукурузе – 6 ч.

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

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

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

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

## 1. Метрологическая характеристика метода

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

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

Таблица 1

**Метрологические параметры для Римсульфурона**

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

Таблица 2

**Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для Римсульфурона**

| 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, ±, % |
| Плоды томата | 0,02 | 0,02—0,2 | 75,13 | 3,02 | ± 1,06 |
| Томатный сок | 0,02 | 0,02—0,2 | 74,24 | 1,35 | ± 0,47 |

## 2. Метод измерений

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

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

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

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

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

### *3.1. Средства измерений*

| | |
|---|---|
| Весы аналитические «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 |
| 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 жидкостный Agilent 1200 LCMS с диодно-матричным детектором G1315B, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С и стандартным автосамплером для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему (1200 Series Autosampler с дозирующим объемом от 0,1 до 100 $мм^3$); номер госрегистрации 16193-06 | |
| Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$ | ГОСТ 1770—74 |

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.2. Реактивы*

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

| | |
|---|---|
| вещества не менее 99,9 %, фирма Dr. Ehreustorfer GmbH, аккредитованная по ИСО 9001:2000 | |
| Ацетон, осч | ТУ 6-09-3513—86 |
| Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм | ТУ 6-09-2167—84 |
| Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости) | ГОСТ 6709-72 |
| Гелий, очищенный марки «А» | ТУ 51-940—80 |
| n-Гексан, хч | ТУ 6-09-3818—89 |
| Калий марганцово-кислый, чда | ГОСТ 20490—75 |
| Кальций хлористый, ч | ТУ 6-09-4711—81 |
| Кислота муравьиная, чда | ГОСТ 5848—73 |
| Кислота соляная, хч | ГОСТ 3118—77 |
| Кислота уксусная, ледяная | ГОСТ 61—75 |
| Концентрирующие патроны Диапак С и Диапак С16 (0,6 г), фирма«БиоХимМак СТ» | ТУ 4215-002-05451931—94 |
| Метилен хлористый, хч | ТУ 6-09-2662—77 |
| Натрий серно-кислый, безводный, хч | ГОСТ 4166—76 |
| Натрий хлористый, хч | ГОСТ 4233—77 |
| Натрия гидрокарбонат, хч | ГОСТ 2156—76 |
| Хлороформ, хч | ГОСТ 20015—88 |
| Этилацетат, хч | ГОСТ 22300—76 |

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.3. Вспомогательные устройства и материалы*

| | |
|---|---|
| Алонж прямой с отводом для вакуума (АО-14/23) для работы с концентрирующими патронами Диапак С и Диапак С16 | ГОСТ 25336—82 |
| Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1» | |
| Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE» | |
| Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4 | |
| Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная | ГОСТ 5556—81 |
| Воронки делительные на 250 $см^3$ | 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 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, Symmetry Shield RP18, зернение 5 мкм, фирма «Waters» | |
| Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport» | |
| Предколонка хроматографическая стальная, Zorbax Eclipse XDB-C8, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма «Agilent» | |
| Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—500 $см^3$ | 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 С и Диапак С16 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с окисью алюминия и на концентрирующих патронах Диапак С и Диапак С16, установление градуировочной характеристики.

### *7.1. Подготовка органических растворителей*

#### *7.1.1. Очистка ацетонитрила*

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм$^3$. 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 марганцовокислый 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*

Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 $см^3$ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцовокислый 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*

В плоскодонную колбу объемом 1 000 $см^3$ помещают 400 $см^3$ ацетонитрила и 600 $см^3$ 0,1 %-го раствора муравьиной кислоты. 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 рабочих растворов*

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

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

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

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

*7.2.2.3. Приготовление 6 М раствора соляной кислоты.*

Мерным цилиндром отбирают 246 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 500 $см^3$, куда пред-

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

*7.2.3. Приготовление градуировочных растворов*

*7.2.3.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Римсульфурона 1,0 мг/см$^3$.*

Взвешивают 50 мг Римсульфурона 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 установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

*7.2.3.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Римсульфурона 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 внесения в контрольные образцы и для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Римсульфурона 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 установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Римсульфурона 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 установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Римсульфурона 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 ацетонитри-

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

*7.2.3.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией Римсульфурона 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 установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 6 хранится в холодильнике не более 30 суток.

*7.2.3.7. Стандартные растворы Римсульфурона с концентрацией 2,0; 1,0; 0,4; и 0,2 мкг/см$^3$ для внесения в контрольные образцы.*

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

### *7.3. Установление градуировочной характеристики*

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Римсульфурона 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 концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Римсульфурона на них*

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

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

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

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 5 см$^3$ этилацетата, 5 см$^3$ смеси гексана с этилацетатом в соотношении 8 : 2. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

*7.4.2. Проверка хроматографического поведения Римсульфурона на концентрирующем патроне Диапак С*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

*7.5.2. Проверка хроматографического поведения Римсульфурона на концентрирующих патронах Диапак С16*

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

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

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

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

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

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

Хроматографическую колонку Symmetry Shield RP18 с предколонкой Zorbax Eclipse устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 см$^3$/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», № 2051—79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ Р 51810—2001 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети» и ГОСТ Р 52183—2003 «Консервы. Соки овощные. Сок томатный. ТУ».

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

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

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

## 9. Подготовка проб и выполнение измерений

### *9.1. Плоды томата*

#### *9.1.1. Экстракция и очистка полученного экстракта*

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

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

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

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

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

*9.1.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С*

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

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

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

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

*9.1.5. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С16*

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

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

### *9.2. Томатный сок*

#### *9.2.1. Экстракция*

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

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

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

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

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

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

### *9.3. Условия хроматографирования*

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

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

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

Температура колонки: 30 °С.

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

Длина волны: 230 нм.

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

Объем вводимой пробы: 20 мм$^3$.

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

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

## 10. Обработка результатов

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

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Римсульфурона рассчитывают по формуле:

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

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

$S_{ст}$ – 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 Римсульфурона в аналитическом стандарте, %.

## 11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

## 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

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

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

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

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

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

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

## 13. Контроль качества результатов измерений

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

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

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

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

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – 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:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

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 ($R$):

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

$X_1, X_2$ – 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 А. В., ст. н. сотр., канд. хим. наук, Довгилевич Е. В., ст. н. сотр., канд. биол. наук, Щербинкина Е. Н., инженер.

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

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

gost.e-ecolog.ru