

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств  
действующих веществ пестицидов  
в зелёной массе, зерне, масле, семенах**

Сборник методических указаний  
по методам контроля  
МУК 4.1.2988—12; 4.1.2994—12; 4.1.3002—12

Издание официальное

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

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Определение остаточных количеств  
действующих веществ пестицидов  
в зелёной массе, зерне, масле, семенах**

**Сборник методических указаний  
по методам контроля  
МУК 4.1.2988; 4.1.2994—12; 4.1.3002—12**

ББК 51.23

060

**060** **Определение остаточных количеств действующих веществ пестицидов в зелёной массе, зерне, масле, семенах: Сборник методических указаний по методам контроля.**—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—47 с.

ISBN 978—5—7508—1172—4

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2011 № 2).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 19 марта 2012 г.

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

**ББК 51.23**

ISBN 978—5—7508—1172—4

© Роспотребнадзор, 2013

© Федеральный центр гигиены и  
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

## Содержание

Определение остаточных количеств флуороксипира в зелёной массе растений, зерне и масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2988—12 .....	4
Определение остаточных количеств МЦПА в семенах и масле льна масличного методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2994—12 .....	18
Определение остаточных количеств тиабендазола в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3002—12 .....	33

**УТВЕРЖДАЮ**

Руководитель Федеральной службы  
по надзору в сфере защиты прав  
потребителей и благополучия человека,  
Главный государственный санитарный  
врач Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

19 марта 2012 г.

Дата введения: с момента утверждения

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Определение остаточных количеств флуроксипира  
в зелёной массе растений, зерне и масле кукурузы  
методом капиллярной газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2988—12**

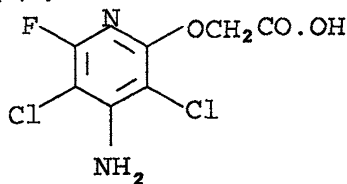
Свидетельство об аттестации от 25.07.2011 № 01.5.04.014/01.00043/2011.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в зелёной массе растений, зерне и масле кукурузы массовой концентрации флуроксипира в диапазоне концентраций 0,01—0,08 мг/кг.

Название действующего вещества по номенклатуре ICO: флуроксипир.

Название по номенклатуре IUPAC: 4-амино-3,5-дихлор-6-фтор-2-пиридилоксиуксусная кислота.

Структурная формула:



Брутто формула:  $C_7H_5Cl_2FN_2O_3$ .

Молекулярная масса: 255,0.

Белое кристаллическое вещество, температура плавления – 232—233 °С. Давление пара (25 °С) 0,126 мПа ( $9,42 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст.). Раство-

римость (20 °С, в г/л): в воде – 0,091, метаноле – 43,7, ацетоне – 64,7. этилацетате – 11,8, ксилоле – 0,3.

ЛД<sub>50</sub> (в мг/кг) для крыс > 5 000. СК<sub>50</sub> (в мг/л): для радужной форели и серебряного карпа – 0,7 (96 ч); для дафний > 0,5 (48 ч). ЛД<sub>50</sub> для пчел > 0,1 мг/особь.

*Гигиенические нормативы:* ПДК в воде водоемов – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, ОДК в почве – 0,2 мг/кг, МДУ в зерне хлебных злаков, луке – 0,05 мг/кг.

*Область применения:* гербицид системного ауксиноподобного действия для послевсходовой некорневой обработки против широкого круга широколистных сорных растений (включая подмаренник цепкий и мокрицу-звездчатку) в зерновых, декоративных культурах; против многолетних сорных растений в плодовых садах (включая шавель, вьюнок и другие).

### 1. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица 1

Диапазон измерений. массовая концентрация, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_T$ , %	Показатель промежуточной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение в условиях вариации факторов «время», «оператор» в одной лаборатории), $\sigma_{R1}$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$ ), $\pm\delta$ , %
<b>Зелёная масса</b> от 0,01 до 0,08 вкл.	8	9	11	22
<b>Зерно</b> от 0,01 до 0,08 вкл.	7	8	10	20
<b>Масло</b> от 0,01 до 0,08 вкл.	9	11	13	24

\* Соответствует расширенной неопределённости  $U_{omn}$  при коэффициенте охвата  $k = 2$

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для флуороксипира ( $n = 20, P = 0,95$ )

Объект анализа	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, $\pm$ , %
Зелёная масса	0,01	0,01—0,08	83,2	7,0	3,3
Зерно	0,01	0,01—0,08	81,7	5,2	2,5
Масло	0,01	0,01—0,08	78,6	8,3	3,9

## 2. Метод измерения

Метод основан на извлечении остаточных количеств флуороксипира из анализируемого объекта органическими растворителями, проведении очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и метилировании флуороксипира диазометаном. Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки с применением капиллярной газо-жидкостной хроматографии и использованием детектора электронного захвата.

Метод специфичен в присутствии других применяемых пестицидов. Проведение очистки экстрактов, а также использование капиллярной колонки и селективного детектора позволяет устранять влияние ко-экстрактивных веществ на результаты анализа.

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

### 3.1. Средства измерения

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 15 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой SE-52, толщина плёнки 0,4 мкм

Весы аналитические типа ВЛА-200

Весы лабораторные типа ВЛКТ-500

Колбы-концентраты объёмом 250 см<sup>3</sup>

Колбы плоскодонные объёмом 100 и 300 см<sup>3</sup>

Колбы мерные со шлифом объёмом 25, 50, 100 см<sup>3</sup>

ГОСТ 24104—01

ГОСТ 24104—80

ГОСТ 25336—82

ГОСТ 25336—82

ГОСТ 23932—90

Микрошприц МШ-10	ТУ 2-833-106
Пипетки градуированные объёмом 1, 2, 5 и 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227—91
Пробирки мерные со шлифом объёмом 5,0 см <sup>3</sup>	ГОСТ 23932—90
Стаканы химические объёмом 100, 200 и 500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Флаконы стеклянные (типа пенициллиновых) объёмом 2,0, 3,0 и 5,0 см <sup>3</sup>	ТУ 64-2-10—87
Цилиндры мерные объёмом 25 и 250 см <sup>3</sup>	ГОСТ 23932—90

**Примечание:** Допускается использование средств измерения с аналогичными характеристиками.

### 3.2. Реактивы

Аналитический стандарт флуороксипира	
Азот газообразный высокой чистоты	ТУ 301-07-25—89
Ацетон, осч	ТУ 2633-004-11291058—94
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Дихлорметан, хч	ТУ 6-09-2662—77
Изооктан эталонный	ГОСТ 12433—83
Калия гидроксид, чда	ГОСТ 24363—80
Натрий серно-кислый б/в (сульфат), чда	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, чда	ГОСТ 4233—77
N-Нитрозометилмочевина, хч	ТУ 6-09-11-1643—82
Серная кислота, осч	ГОСТ 14262—78
Смесь н-гексан : диэтиловый эфир, 50 . 50, по объёму	
Эфир диэтиловый, чда	ТУ 2600-001-43852015—05

**Примечание:** Допускается использование реактивов с аналогичной квалификацией.

### 3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-1081—73
Ванна ультразвуковая УЗВ/100 ТН	
Вата медицинская	ТУ 9393-001-00302238—97
Воронки делительные объёмом 250 и 500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Индикаторная бумага универсальная	ТУ 6-09-1181—76
Колпачки алюминиевые для герметизации флаконов	ГОСТ Р.51314—99
Мельница электрическая лабораторная	ТУ 46-22-236—79



Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель	
LABOROTA 4000	
Приспособление для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442—73
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Установка для упаривания растворителей в токе азота	
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 2642-001-42624157—98
Фильтры бумажные «белая лента»	ТУ 2642-001-42624157—98
Фильтры бумажные «синяя лента»	ТУ 2642-001-42624157—98
Электроплитка	ГОСТ 14919—83

**Примечание:** Допускается использование другого оборудования с аналогичными техническими характеристиками.

#### 4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать правила техники безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1.005, 12.1.007). Организация обучения работников по безопасности труда (ГОСТ 12.0.004).

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.019 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности (ГОСТ 12.1.004) и иметь средства пожаротушения (ГОСТ 12.4.009). Содержание вредных веществ в воздухе лабораторного помещения не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

#### 5. Требования к квалификации операторов

Измерения может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом капиллярной газожидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации газового хроматографа, освоивший данный метод и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

## 6. Условия измерения

При выполнении измерения соблюдают следующие условия:

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

## 7. Отбор проб и хранение

Отбор проб для анализа проводят в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микрочисел пестицидов» от 21.08.1979 № 2051—79.

## 8. Подготовка к определению

### 8.1. Кондиционирование колонки

Капиллярную хроматографическую колонку устанавливают в газовый хроматограф и перед анализом кондиционируют при температуре 280 °С до установления нулевой линии.

### 8.2. Подготовка и очистка растворителей

Перед началом работы проверяют чистоту применяемых органических растворителей. Для этого 100 см<sup>3</sup> растворителя упаривают в ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до объема 1,0 см<sup>3</sup> и хроматографируют. При обнаружении мешающих определению примесей очистку растворителей производят в соответствии с общепринятыми методиками.

### 8.3. Приготовление эфирного раствора диазометана (из расчета метилирования экстрактов 2 проб)

N-Нитрозометилмочевину массой ( $0,5 \pm 0,01$ ) г помещают во флакон объемом 2,0—3,0 см<sup>3</sup> и герметизируют резиновой пробкой и колпачком с помощью приспособления для обжима колпачков на флаконах. В другой флакон объемом 5,0 см<sup>3</sup> вносят диэтиловый эфир объемом 4,0 см<sup>3</sup>, герметизируют резиновой пробкой и колпачком и охлаждают в морозильной камере холодильника в течение 30 мин.

После этого флаконы через предварительно проколотые пробки соединяют гибкой тефлоновой трубкой (внутр.диам. ~ 1,5—2,0 мм), одним концом погружая ее в диэтиловый эфир на всю глубину (флакон с охла-

ждённым диэтиловым эфиром обязательно должен ещё иметь свободный выход в атмосферу). Во флакон с нитрозометилмочевинной, используя шприц с тонкой иглой и прокалывая пробку, добавляют по каплям по стенке 50 % водный раствор гидроксида калия ( $\sim 0,3 \text{ см}^3$ ) до прекращения реакции. Диэтиловый эфир при насыщении диазометаном окрашивается в ярко желтый цвет.

**Внимание!** Приготовление эфирного раствора диазометана и процедуру метилирования проводят в работающем вытяжном шкафу.

#### **8.4. Приготовление градуировочных растворов**

Основной раствор флуороксипира с содержанием  $100 \text{ мкг/см}^3$  готовят растворением в ацетоне  $0,01 \text{ г}$  аналитического стандарта флуороксипира в мерной колбе объёмом  $100 \text{ см}^3$ . Раствор хранят в холодильнике при температуре  $4\text{—}6 \text{ }^\circ\text{C}$  не более трёх месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями  $0,8, 0,4, 0,2$  и  $0,1 \text{ мкг/см}^3$  готовят из основного стандартного раствора флуороксипира последовательным разбавлением ацетоном. Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре  $4\text{—}6 \text{ }^\circ\text{C}$  не более месяца. В модельных опытах при изучении полноты извлечения флуороксипира используют ацетоновые растворы стандартного вещества.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные пробирки со шлифом объёмом  $5,0 \text{ см}^3$  вносят по  $1,0 \text{ см}^3$  рабочих растворов флуороксипира с концентрациями  $0,1, 0,2, 0,4$  и  $0,8 \text{ мкг/см}^3$ . Растворитель в пробирках упаривают в токе азота досуха и проводят метилирование флуороксипира по п. 8.4.1.

##### **8.4.1. Метилирование флуороксипира**

В пробирки с сухим остатком добавляют по  $2,0 \text{ см}^3$  свежеприготовленного по п. 8.3 эфирного раствора диазометана. Пробирки закрывают пробками и ставят на  $12\text{—}14 \text{ ч}$  (на ночь) в холодильник с температурой  $4\text{—}6 \text{ }^\circ\text{C}$ . После этого диэтиловый эфир в пробирках упаривают в токе азота досуха и сухой остаток растворяют в  $2,0 \text{ см}^3$  изооктана.

#### **8.5. Построение градуировочной характеристики**

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа (п. 9.3) вводят по  $1 \text{ мм}^3$  приготовленных по пп. 8.4 и 8.4.1 растворов, содержащих флуороксипир (в виде производного) в концентрациях  $0,1, 0,2, 0,4$  и  $0,8 \text{ мкг/см}^3$ . Осуществляют не менее трёх параллельных измерений и находят среднее значение высоты (площади) хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график зависимости высоты (площади) хроматографического пика в мм ( $\text{мм}^2$ ) от

концентрации флуороксипира в градуировочном растворе (мкг/см<sup>3</sup>). Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_k|}{C} 100 \leq \lambda_{\text{контр.}}, \text{ где}$$

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации флуороксипира в градуировочном растворе,

$C_k$  – результат контрольного измерения массовой концентрации флуороксипира в градуировочном растворе,

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

### **8.6. Первичная обработка проб**

Пробы растений кукурузы измельчают, зелёную массу перемешивают и выделяют аналитические пробы. Для длительного хранения аналитические пробы зелёной массы растений помещают в морозильную камеру с температурой  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  и хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

Пробы зерна перед анализом рассыпают на бумаге или кальке и пинцетом удаляют включения. Зерно измельчают на лабораторной мельнице и после перемешивания измельчённой массы готовят усреднённые аналитические пробы.

Для исследовательских целей допускается получение в лаборатории масла из проб измельчённого зерна методом экстракции органическими растворителями при температуре не выше  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Пробы масла хранят при  $4\text{--}6\text{ }^\circ\text{C}$  в закрытой стеклянной таре не более 30 сут.

## **9. Проведение определения**

### **9.1. Определение флуороксипира в зелёной массе и зерне кукурузы**

Аналитическую пробу зелёной массы или зерна массой  $(10,0 \pm 0,1)$  г помещают в плоскодонную колбу объёмом  $300\text{ см}^3$ , добавляют  $150\text{ см}^3$  ацетона, слегка встряхивают и подвергают обработке в ультразвуковой ванне в течение 10 мин при комнатной температуре. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» в

колбу-концентратор объёмом 250 см<sup>3</sup>. Содержимое колбы с пробой промывают 50 см<sup>3</sup> ацетона и также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят 150 см<sup>3</sup> ацетона и встряхивают в течение 60 мин. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» в колбу-концентратор объёмом 250 см<sup>3</sup>. Содержимое колбы с пробой промывают 50 см<sup>3</sup> ацетона и также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединённым экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель до объёма 10—20 см<sup>3</sup> при температуре 40 °С. В колбу-концентратор добавляют 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2,0 см<sup>3</sup> 5,0 %-го водного раствора серной кислоты и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильник и выдерживают при температуре 4—6 °С в течение 4—5 ч. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» в делительную воронку объёмом 500 см<sup>3</sup>. В воронку добавляют 10 %-й водный раствор гидроксида калия до pH 9—10, 30 см<sup>3</sup> насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 см<sup>3</sup> дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 15-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 см<sup>3</sup> дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 см<sup>3</sup> насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 см<sup>3</sup> н-гексана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний ацетоно-водный слой сливают в химический стакан объёмом 500 см<sup>3</sup>, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку объёмом 500 см<sup>3</sup>. В воронку добавляют 75 см<sup>3</sup> смеси н-гексан—диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр «синяя лента» со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0—1,5 см) в колбу-концентратор объёмом 250 см<sup>3</sup>. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 см<sup>3</sup> смеси н-гексан—диэтиловый эфир (50 : 50). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединённым гексано-эфирным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают

растворители при температуре 40 °С до объема 3—5 см<sup>3</sup>. Остаток экстракта количественно переносят в мерную пробирку со шлифом объемом 5,0 см<sup>3</sup> и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре 40 °С. Метилирование флуороксира проводят по п. 8.4.1, а газохроматографический анализ — по п. 9.3.

### *9.2. Определение флуороксира в масле кукурузы*

Аналитическую пробу масла массой (10,0 ± 0,1) г растворяют в 50 см<sup>3</sup> н-гексана (насыщенного ацетонитрилом) в плоскодонной колбе объемом 100 см<sup>3</sup> и после этого гексановый раствор масла переносят в делительную воронку объемом 250 см<sup>3</sup>. Колбу промывают 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и переносят его в воронку. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний ацетонитрильный слой сливают в колбу-концентратор объемом 250 см<sup>3</sup>. Плоскодонную колбу промывают 25 см<sup>3</sup> ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и также переносят в делительную воронку (250 см<sup>3</sup>). Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин, отстаивают 5 мин и нижний ацетонитрильный слой объединяют в колбе-концентраторе с предыдущим. Верхний гексановый слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным ацетонитрильным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель досуха при температуре 50 °С. Сухой остаток растворяют в 20 см<sup>3</sup> ацетона. К раствору добавляют 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2,0 см<sup>3</sup> 5,0 %-го водного раствора серной кислоты и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильник и выдерживают при температуре 4—6 °С в течение 4—5 ч. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» в делительную воронку объемом 500 см<sup>3</sup>. В воронку добавляют 10 %-й водный раствор гидроокиси калия до pH 9—10, 30 см<sup>3</sup> насыщенного водного раствора хлористого натрия и, после перемешивания, 75 см<sup>3</sup> дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 15-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 см<sup>3</sup> дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 см<sup>3</sup> насыщенного водного раствора хлористого натрия и, после перемешивания, 75 см<sup>3</sup> н-гексана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний ацетонно-водный слой сливают в химический стакан объемом 500 см<sup>3</sup>, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку объёмом 500 см<sup>3</sup>. В воронку добавляют 75 см<sup>3</sup> смеси *n*-гексан-диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр «синяя лента» со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0—1,5 см) в колбу-концентратор объёмом 250 см<sup>3</sup>. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 см<sup>3</sup> смеси *n*-гексан-диэтиловый эфир (50 : 50). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединённым гексано-эфирным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители при температуре 40 °С до объёма 3—5 см<sup>3</sup>. Остаток экстракта количественно переносят в мерную пробирку со шлифом объёмом 5,0 см<sup>3</sup> и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре 40 °С. Метилирование флуороксира проводят по п. 8.4.1, а газохроматографический анализ — по п. 9.3.

### 9.3. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 15 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой SE-52, толщина плёнки 0,4 мкм.

Температура колонки: программирование от 120 (1 мин) до 280 °С (20 мин) со скоростью 8,0 °С/мин. Температура испарителя — 250 °С, детектора — 300 °С. Расход газов: газа-носителя (азот в/ч) — 1,5 см<sup>3</sup>/мин, дополнительного газа (азот в/ч) к детектору — 40 см<sup>3</sup>/мин. Пробы вводят в инжектор хроматографа в режиме разделения потока газа-носителя 1 : 10. Количество аликвоты, вводимое в хроматограф — 1 мкл. Время удерживания флуороксира (в виде производного): (13,8 ± 0,03) мин.

## 10. Обработка результатов анализа

Количественное определение флуороксира проводят методом абсолютной калибровки и вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H_2 \cdot C \cdot V}{H_1 \cdot P}, \text{ где}$$

$X$  — содержание флуороксира в пробе, мг/кг;

$H_2$  — высота (площадь) пика анализируемого вещества, мм (мм<sup>2</sup>);

$H_1$  — высота (площадь) пика стандартного вещества, мм (мм<sup>2</sup>);

$C$  – концентрация стандартного раствора флуороксипира, мкг/см<sup>3</sup>;  
 $V$  – объём экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$P$  – масса (г) аналитической пробы.

Содержание остаточных количеств флуороксипира в анализируемом образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений. При получении зашкаленных пиков анализируемый экстракт разбавляют изооктаном.

### 11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

### 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

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

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

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

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

*«содержание вещества в пробе менее 0,01 мкг/кг», где: 0,01 мкг/кг – предел обнаружения флуороксипира в анализируемых объектах.*



### 13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки  $C_p$  должна удовлетворять условию:

$$C_p = \Delta_{i,x} + \Delta_{i,x'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{i,x}$  ( $\pm \Delta_{i,x'}$ ) — 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:

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

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

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

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

Результат контроля процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = X' - X - C_p, \text{ где}$$

$X'$ ,  $X$ ,  $C_p$  — среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной. При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполне-

нии условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры к их устранению.

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

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

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

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

#### 14. Разработчики

Долженко В. И., Тарарин П. А., Маханькова Т. А., Редюк С. И.,  
Бурлакова Ю. В. (ГНУ ВИЗР Россельхозакадемии).

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 01.5.04.014/01.00043/2011) и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2011.10795).

**Определение остаточных количеств действующих веществ  
пестицидов в зелёной массе, зерне, масле, семенах**

**Сборник методических указаний  
по методам контроля  
МУК 4.1.2988—12; 4.1.2994—12; 4.1.3002—12**

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

Подписано в печать 31.01.13

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 3,0  
Заказ 8

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 (495)952-50-89