

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

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Определение остаточных  
количеств химических веществ  
в объектах окружающей среды, атмосферном  
воздухе, воздухе рабочей зоны  
и сельскохозяйственной продукции**

**Сборник методических указаний  
МУК 4.1.1960, 4.1.1961, 4.1.1963—4.1.1980—05**

ББК 51.21

О60

О60 **Определение** остаточных количеств химических веществ в объектах окружающей среды, атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и сельскохозяйственной продукции: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007.—196 с.

1. Разработаны Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Токсикология пестицидов и агрохимикатов» (Калинин В. А., Калинина Т. С., Рыбакова О. И., Калинин А. В.).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно – гигиеническому нормированию Минздрава России (протокол № 1 от 31 марта 2005 г.).

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 21 апреля 2005 г.

4. Введены в действие с 1 июля 2005 г.

5. Введены впервые.

**ББК 51.21**

© Роспотребнадзор, 2007

© Федеральный центр гигиены и  
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007

## Содержание

Измерение концентраций Пропетамфоса методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1960—05 .....	5
Определение остаточных количеств дифенокконазола в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1961—05 .....	11
Определение остаточных количеств лямбда-Цигалотрина в корнеплодах моркови и луке-репке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1963—05 .....	20
Определение остаточных количеств 3-гидроксикарбофурана (основного метаболита карбофурана) в корнеплодах и зелёной массе сахарной свёклы, в семенах и масле рапса (горчицы) методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1964—05 .....	29
Определение остаточных количеств флутриафола в плодах яблони, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1965—05 .....	39
Определение остаточных количеств протиокконазола по его основному метаболиту протиокконазол-дестио в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1966—05 .....	47
Определение остаточных количеств крезоксим-метила в огурцах, томатах, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1967—05 .....	57
Определение остаточных количеств имазетапира в воде, почве, семенах и масле сои методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1968—05 .....	67
Определение остаточных количеств ацетохлора в ботве, корнеплодах сахарной свеклы и корнеплодах моркови методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1969—05 .....	77
Определение остаточных количеств фипронила и его метаболитов (МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136) в зеленой массе пастбищных трав методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1970—05 .....	84
Определение остаточных количеств хлорпрофама в картофельных чипсах методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1971—05 .....	93
Определение остаточных количеств метрибузина в воде, почве, томатах и картофеле методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1972—05 .....	103
Определение остаточных количеств эпоксиконазола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1973—05 .....	113
Определение остаточных количеств пираклостробина в зерне, соломе, зеленой массе и зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1974—05 .....	122

## МУК 4.1.1960—05

Определение остаточных количеств метсульфурон-метила в семенах, масле и соломке льна методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1975—05 .....	135
Определение остаточных количеств клопиралида в семенах, масле и соломке льна, в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1976—05 .....	146
Определение остаточных количеств имидаклоприда в яблоках, капусте, ботве и корнеплодах свеклы, семенах кукурузы, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1977—05 .....	158
Определение остаточных количеств глифосата в зерне и масле сои, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1978—05 .....	169
Измерение концентраций протиоконазола в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1979—05 .....	181
Определение остаточных количеств протиоконазола и его основного метаболита протиоконазола-дестио в воде, протиоконазола и протиоконазола-дестио по метаболиту протиоконазолу-дестио в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1980—05 .....	190

УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

21 апреля 2005 г.

Дата введения: 1 июля 2005 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

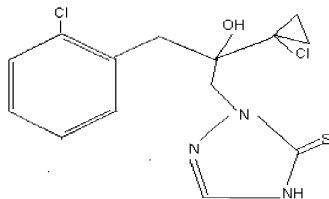
**Определение остаточных количеств протиоконазола  
и его основного метаболита протиоконазола-дестио  
в воде, протиоконазола и протиоконазола-дестио  
по метаболиту протиоконазолу-дестио в почве методом  
высокоэффективной жидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.1980—05**

---

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации протиоконазола и его основного метаболита протиоконазола-дестио в воде в диапазоне 0,0005—0,01 мг/дм<sup>3</sup>, протиоконазола и протиоконазола-дестио по метаболиту протиоконазолу-дестио в почве в диапазоне 0,01—0,2 мг/кг.

2-[(RS)-2-гидрокси-2-(1-хлорциклопропил)-3-(2-хлорфенил) пропил]-2Н-1,2,4-триазол-3(4Н)-тион (IUPAC)



Эмпирическая формула: C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>OS.

Молекулярная масса 344,3.

Белое или светло-бежевое твердое вещество без запаха. Температура плавления: 139,1—144,5 °С. Давление паров при 20 °С:  $\ll 4 \times 10^{-7}$  Па. Коэффициент распределения н-октанол/вода:  $K_{OW} \log P = 4,16$  (рН 4), 3,82 (рН 7) и 2,0 (рН 9). Растворимость (г/дм<sup>3</sup>) при 20 °С: ацетон – более 250, этилацетат – более 250, дихлорметан – 88, ацетонитрил – 69; растворимость в воде – 0,005 (рН 4), 0,3 (рН 8) и 2,0 (рН 9).

Вещество стабильно при хранении на воздухе, а также в кислой ( $DT_{50} = 120$  дней) и щелочной ( $DT_{50} > 1$  года) средах. В присутствии света в водных фотолитических условиях протиоконазол достаточно быстро деградирует с периодом полураспада 47,7 часа. Основным продуктом фотодегradации является протиоконазол-дестио, его содержание составляет до 56 %.

В почве в полевых условиях протиоконазол подвергается быстрой деградации,  $DT_{50}$  составляет 1,3—2,8 дней (в среднем 1,7 дней),  $DT_{90} = 4,4—9,3$  дня (в среднем 5,8 дней). Отмечена заметная сорбция протиоконазола почвой. Основным почвенным метаболитом является протиоконазол-дестио.  $DT_{50}$  протиоконазола-дестио в почве в полевых условиях составляет 16,3—72,3 дня (в среднем 42 дня),  $DT_{90} = 54,1-240$  дня (в среднем 140 дней). Протиоконазол-дестио детектирован на пределе обнаружения (6 мкг/кг) в 10—20 см слое. Максимальные его уровни наблюдались в период от 1 до 28 дней после применения, полное исчезновение (менее 6 мкг/кг) после 55—240 дней.

Краткая токсикологическая характеристика

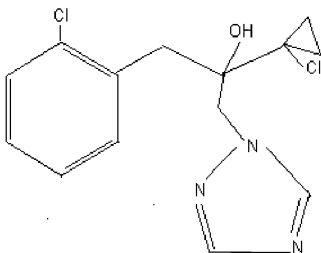
Острая пероральная токсичность ( $LD_{50}$ ) для крыс – более 6 200 мг/кг; острая дермальная токсичность ( $LD_{50}$ ) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность ( $LC_{50}$ ) для крыс – более 4 990 мг/м<sup>3</sup> воздуха.

Протиоконазол не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз.

*Основной метаболит протиоконазола: протиоконазол-дестио (SXX 0665)*

$\alpha$  - (1-хлорциклопропил)-  $\alpha$  - (2-хлорфенил)метил-1Н-1,2,4-триазол-1этанол (С.А.)

Эмпирическая формула:  $C_{14}H_{15}Cl_2N_3O$ .



Молекулярная масса 312,2.

Бесцветный порошок без запаха. Температура плавления: 108,5 °С. Давление паров при 20 °С:  $2,7 \times 10^{-7}$  Па. Коэффициент распределения н-октанола/вода:  $K_{OW} \log P = 3,04$ .

Растворимость (г/дм<sup>3</sup>) при 20 °С: гексан – 3, толуол – 84, ацетон – 100, ацетонитрил – 43, дихлорметан – более 200, вода – 0,051. Стабилен в кислой и щелочной средах ( $DT_{50} > 5000$  ч).

*Область применения препарата*

Протиоконазол – фунгицид системного действия из группы ингибиторов синтеза эргостерина. Вещество обладает защитным, искореняющим и лечебным действием.

## 1. Метрологические характеристики метода

Метрологические характеристики метода представлены в таблице.

Таблица

**Метрологические параметры**

Определяемое вещество	Метрологические параметры, $P = 0,95$ , $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, %
Вода					
Протиоконазол	0,0005	0,0005—0,01	94,63	6,77	± 3,5
Протиоконазол-дестиво	0,0005	0,0005—0,01	93,61	5,50	± 2,9
Почва					
Протиоконазол-дестиво	0,01	0,01—0,2	85,89	4,20	± 2,9

## 2. Метод измерений

Методика основана на определении веществ с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором. Для концентрирования и очистки пробы воды использованы патроны для твердофазной экстракции C18 Sep Pak. Контроль протиоконазола и его основного метаболита протиоконазола-дестио в образцах почвы осуществляется по содержанию протиоконазола-дестио после экстракции из анализируемого образца смесью ацетонитрил-вода, очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонке с оксидом алюминия.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

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

### 3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Perkin-Elmer, США)	Номер Госреестра 15945—97
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности $\pm 0,038$ г	ГОСТ 7328
Колбы мерные 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные с шлифованной пробкой вместимостью 5 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 500 и 1 000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.	

### 3.2. Реактивы

Протиоконазол, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,8 % (Байер, Германия)  
 Протиоконазол-дестио, аналитический стандарт с содержанием д.в. 98,5 % (Байер, Германия)



Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода деионизованная	ГОСТ 6702
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552
Кислота уксусная, лед	ГОСТ 61
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
L-Цистеин гидрохлорид, для синтеза (Мерк, ФРГ)	
Этиловый эфир уксусной кислоты, ч	ГОСТ 22300

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

### 3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги	
Ватман 3 ММ	ТУ 6-09-2678—77
Воронки делительные, вместимостью 250 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Дефлегматор елочный	ГОСТ 9773
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 400—500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 9737
Колбы грушевидные на шлифе, вместимостью 100—150 см <sup>3</sup>	ГОСТ 9737
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 см, внутренним диаметром 8—10 мм;	
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм;	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану;	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696
Стаканы химические, вместимостью 100, 500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	

Патроны для твердофазной экстракции C18  
Sep Pak (Waters, США)

Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или  
ротационный вакуумный испаритель В-169

фирмы Vuchi, Швейцария

ТУ 25-11-917—74

Установка для перегонки растворителей

Холодильник водяной обратный

ГОСТ 9737

Хроматографическая колонка стальная, длиной  
25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая  
кромасил 100 C18, зернением 8 мкм

Шприц для ввода образцов для жидкостного  
хроматографа, вместимостью 50 – 100 мм<sup>3</sup>

Шприц медицинский с разъемом Льюера вместимостью 20 см<sup>3</sup>

ГОСТ 22090

Допускается применение 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 допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе.

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

## 6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

## 7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с оксидом алюминия и концентрирующих патронов C18 Sep Pak.

### 7.1. Очистка органических растворителей

#### 7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

#### 7.1.2. Очистка *n*-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения ее окрашивания в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

#### 7.1.3. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5 %-м водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия, перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

### **7.2. Приготовление 0,02 М раствора ортофосфорной кислоты**

В мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> помещают 1,36 см<sup>3</sup> 85 %-й ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

### **7.3. Приготовление 0,05%-го раствора уксусной кислоты**

В мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> помещают 300—400 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, вносят 0,5 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты, перемешивают, доводят водой до метки, вновь перемешивают.

### **7.4. Подготовка колонки с оксидом алюминия для очистки экстракта**

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 8—10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 5 г оксида алюминия в 15—20 см<sup>3</sup> смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему). Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают 20 см<sup>3</sup> этилацетата со скоростью 1—2 капли в с, затем 20 см<sup>3</sup> смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему). После этого колонка готова к работе.

### **7.5. Проверка хроматографического поведения протиоконазола-дестио на колонке с оксидом алюминия**

В круглодонную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 0,5 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 1 протиоконазола-дестио с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> в ацетонитриле (п. 7.9.2), раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 0,5 см<sup>3</sup> этилацетата, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин, добавляют 2,5 см<sup>3</sup> гексана, перемешивают, вновь помещают на ультразвуковую баню на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.4. Промывают колонку 25 см<sup>3</sup> смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему) со скоростью 1—2 капли в сек, элюат отбрасывают. Затем колонку промывают 50 см<sup>3</sup> смеси гексан-этилацетат (60—40, по объему). Фракционно (по 10 см<sup>3</sup>) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетонитрила, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин, вносят 1 см<sup>3</sup> подвижной фазы, подготовленной по п. 7.3, перемешивают и анализируют на содержание протиоконазола-дестио по п. 9.3.

### **7.6. Подготовка концентрирующего патрона C18 Sep Pak**

Концентрирующий патрон промывают с помощью медицинского шприца 2 см<sup>3</sup> метанола со скоростью прохождения растворителя через

патрон 1—2 капли в с, затем 5 см<sup>3</sup> 0,05 %-ного раствора уксусной кислоты. Патрон готовят непосредственно перед использованием для концентрирования образца.

### **7.7. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ**

В мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> помещают 600 см<sup>3</sup> ацетонитрила, 400 см<sup>3</sup> 0,02 М раствора ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

### **7.8. Кондиционирование хроматографической колонки**

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.7) при скорости подачи растворителя 1 см<sup>3</sup>/мин не менее 2-х часов до установления стабильной базовой линии.

### **7.9. Подготовка градуировочных растворов**

7.9.1. *Исходные растворы протиоконазола и протиоконазола-дестиио для градуировки (концентрация 500 мкг/см<sup>3</sup>).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,05 г протиоконазола (или протиоконазола-дестиио), растворяют в 40—50 см<sup>3</sup> ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Растворы хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение 3-х месяцев.

7.9.2. *Растворы протиоконазола и протиоконазола-дестиио № 1 для градуировки (концентрация 10 мкг/см<sup>3</sup>).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 2 см<sup>3</sup> исходного раствора протиоконазола (или протиоконазола-дестиио) с концентрацией 500 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.9.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Этот раствор используют для приготовления проб воды с внесением при оценке полноты извлечения протиоконазола и протиоконазола-дестиио из исследуемых образцов. Для внесения в образцы почвы используют растворы с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup>, приготовленные в смеси метанол–вода–цистеин гидрохлорид (100 : 900 : 0,01; объем/объем/вес).

Градуировочные растворы № 1 хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение месяца.

7.9.3. *Рабочие растворы № 2—5 протиоконазола и протиоконазола-дестиио для градуировки (концентрация 0,05—1,0 мкг/см<sup>3</sup>).*

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 0,5; 1,0; 5,0 и 10,0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 1 протиоконазола (или протиоконазола-дестиио) с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.9.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.7, тщательно переме-

пивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией про-  
тиоконазола (или протиоконазола-дестио) 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 мкг/см<sup>3</sup>,  
соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед употреблением.

### **7.10. Установление градуировочной характеристики**

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость пло-  
щади пика (отн. единицы) от концентрации протиоконазола (или про-  
тиоконазола-дестио) в растворе (мкг/см<sup>3</sup>), устанавливают методом абсо-  
лютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм<sup>3</sup> каждого градуировоч-  
ного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по  
п. 9.3. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

## **8. Отбор и хранение проб**

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определен-  
ными ГОСТами Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»,  
1743.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», 26950—89  
«Почвы. Отбор проб».

Пробы воды анализируют в день отбора или замораживают и хра-  
нят в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре  
–18 °С не более 2 недель.

Образцы почвы подсушивают на воздухе в темноте, помещают в  
герметичную полиэтиленовую тару и хранят в холодильнике при темпе-  
ратуре 4—6 °С не более 4 недель.

Для длительного хранения образцы почвы замораживают и хранят  
при температуре – 18 °С.

Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бу-  
мажный фильтр, почвы – просеивают через сито с диаметром отверстий  
1 мм.

## **9. Выполнение определения**

### **9.1. Вода**

Образец отфильтрованной воды объемом 200 см<sup>3</sup> помещают в  
плоскодонную колбу вместимостью 250—300 см<sup>3</sup> с пришлифованной  
пробкой, вносят 0,01 г цистеина гидрохлорида и 0,1 см<sup>3</sup> ледяной уксу-  
сной кислоты, тщательно перемешивают.

Подготовленную пробу вносят с помощью медицинского шприца  
на концентрирующий патрон C18 Sep Pak, подготовленный по п. 7.6 со

скоростью пропускания раствора 1—2 капли в с. Операцию осуществляют в затемненном помещении. После нанесения пробы патрон промывают 5 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрил—0,05 % уксусная кислота (2 : 8, по объему), элюат отбрасывают. Вещества элюируют с патрона 2 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрил—0,05 %-ая уксусная кислота (9 : 1, по объему), собирая элюат в градуированную пробирку с шлифованной пробкой, перемешивают и анализируют на содержание протиоконазола и протиоконазола-дестиво по п. 9.3.

## 9.2. Почва

### 9.2.1. Экстракция

Образец сухо-воздушной почвы массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 100 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрил-вода (80 : 20, по объему) и помещают на встряхиватель на 1 ч.

Раствор (с осадком почвы) фильтруют в мерный цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup> с шлифованной пробкой через складчатый бумажный фильтр, помещенный на конусную воронку. Осадок на фильтре промывают 25 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрил-вода (80 : 20, по объему). Экстракт и промывную жидкость, объединенные в мерном цилиндре, перемешивают, измеряют объем раствора, ½ его часть (эквивалентную 10 г образца) переносят в круглодонную колбу. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2.

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

Экстракт, полученный по п. 9.2.1 и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка (~10 см<sup>3</sup>) при температуре не выше 35 °С, внимательно следя за процессом и не допуская переброса жидкости при вспенивании. К водному остатку прибавляют 40 см<sup>3</sup> деионизованной воды и 5 г хлорида натрия, перемешивают до полного растворения соли и переносят в делительную воронку вместимостью 250 см<sup>3</sup>. В воронку вносят 30 см<sup>3</sup> хлористого метилена, интенсивно встряхивают воронку в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 150 см<sup>3</sup>. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 25 см<sup>3</sup> хлористого метилена. Объединенную орга-

ническую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.2.3.

### 9.2.3. Очистка экстракта на колонке с оксидом алюминия

Остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.2.2, растворяют в 0,5 см<sup>3</sup> этилацетата, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин, добавляют 2,5 см<sup>3</sup> гексана, перемешивают, вновь помещают на ультразвуковую баню на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.4. Колбу обмывают трижды порциями по 3 см<sup>3</sup> смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему), которые также наносят на колонку. Промывают колонку 25 см<sup>3</sup> смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему) со скоростью 1—2 капли в с, элюат отбрасывают. Протиоконазол-дестио элюируют с колонки 40 см<sup>3</sup> смеси гексан-этилацетат (60 : 40, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Остаток в колбе растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетонитрила, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин, вносят 1 см<sup>3</sup> подвижной фазы, подготовленной по п. 7.3, перемешивают и анализируют на содержание протиоконазола-дестио по п. 9.3.

### 9.3. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором (фирмы Perkin-Elmer, США).

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая кромасил 100 С18, зернением 8 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил – 0,02 М ортофосфорная кислота (60 : 40, по объему).

Скорость потока элюента: 1 см<sup>3</sup>/мин.

Рабочая длина волны: 213 нм.

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 мм<sup>3</sup>.

Ориентировочное время выхода протиоконазола-дестио: 6,4—6,6 мин; протиоконазола: 9,4—9,7 мин.

Линейный диапазон детектирования 1—20 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочные растворы с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>, разбавляют подвижной фазой, приготовленной по п. 7.3.



## 10. Обработка результатов анализа

### 10.1. Вода

Содержание протиоконазола в пробе с учетом его основного метаболита протиоконазола-дестио в эквиваленте действующего вещества ( $X$ , мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(A + B \cdot K) \cdot V}{W}, \text{ где}$$

$A$ ,  $B$  – концентрации протиоконазола и протиоконазола-дестио, соответственно, найденные по градуировочным графикам, мкг/см<sup>3</sup>;

$V$  – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$W$  – объем анализируемого образца, см<sup>3</sup>.

$K$  – коэффициент пересчета содержания протиоконазола-дестио на эквивалент протиоконазола, по соотношению молекулярных масс (равен 1,103).

### 10.2. Почва

Содержание протиоконазола в пробе с учетом его основного метаболита протиоконазола-дестио в эквиваленте действующего вещества ( $X$ , мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{B \cdot K \cdot V \cdot C}{m}, \text{ где}$$

$B$  – концентрация протиоконазола-дестио, найденная по градуировочному графику, мкг/см<sup>3</sup>;

$V$  – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса анализируемого образца, г.

$K$  – то же, что и в п. 10.1.

$C$  – коэффициент пересчета на полный объем экстракта (равен 2).

## 11. Контроль погрешности измерений

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

## 12. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волкова В. Н. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана); Брагина И. В. (Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора).