

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций действующих  
веществ пестицидов в воде, почве, зеленой  
массе, зерне и соломе зерновых культур,  
семенах и масле рапса, зерне гороха,  
семенах и масле льна**

Сборник методических указаний  
по методам контроля  
МУК 4.1.3020—12; 4.1.3022—12;  
4.1.3042—12; 4.1.3045—12

Издание официальное

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

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Измерение концентраций действующих веществ  
пестицидов в воде, почве, зеленой массе, зерне и  
солومه зерновых культур, семенах и масле  
рапса, зерне гороха, семенах и масле льна**

**Сборник методических указаний  
по методам контроля  
МУК 4.1.3020—12; 4.1.3022—12;  
4.1.3042—12; 4.1.3045—12**

ББК 51.21+51.23  
ИЗ7

ИЗ7 **Измерение** концентраций действующих веществ пестицидов в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, семенах и масле рапса, зерне гороха, семенах и масле льна: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—58 с.

ISBN 978—5—7508—1178—6

1. Разработаны сотрудниками ГНУ «Всероссийский НИИ защиты растений» Россельхозакадемии, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».
2. Введены в действие с момента утверждения.
3. Введены впервые.

**ББК 51.21+51.23**

© Роспотребнадзор, 2013  
© Федеральный центр гигиены и  
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

## Содержание

Измерение остаточных количеств мепикват хлорида в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием: МУК 4.1.3020—12.....	4
Измерение остаточных количеств эсфенвалерата в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3022—12 .....	20
Измерение остаточных количеств имазалила в зерне гороха методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3042—12.....	32
Измерение остаточных количеств тебуконазола в зерне гороха, семенах и масле льна методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3045—12 .....	45

## УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

8 октября 2012 г.

Дата введения: с момента утверждения

## 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение остаточных количеств тебуконазола  
в зерне гороха, семенах и масле льна  
методом капиллярной газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.3045—12**

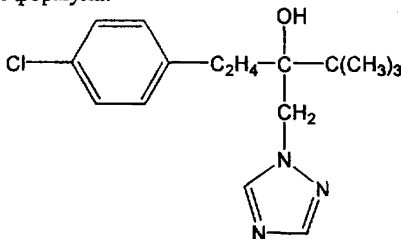
Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.085/  
01.00043/2012.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в зерне гороха, семенах и масле льна массовой концентрации тебуконазола в диапазоне концентраций 0,05—0,5 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: тебуконазол.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (RS)-1p-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-ил метил)пентан-3-ил.

Структурная формула:



Эмпирическая формула:  $C_{16}H_{22}ClN_3O$ .

Молекулярная масса: 307,8.

Химически чистый препарат — бесцветное кристаллическое вещество.

Температура плавления: 105 °С.

Давление паров при 20 °С –  $1,7 \times 10^{-3}$  мПа.

Коэффициент распределения н-октанол/вода:  $K_{ow} \log P = 3,7$  (20 °С)

Растворимость: в воде при 20 °С – 36 мг/дм<sup>3</sup> (рН 5—9); гексане – < 0,1; изопропанол, толуоле – 5—100; дихлорметане – > 200 (г/дм<sup>3</sup> при 20 °С).

Вещество стабильно на свету, при повышенной температуре и гидролизу в чистой воде.

*Краткая токсикологическая характеристика*

Класс токсичности по ВОЗ – III, ЕПА – II.

Острая оральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс 4 000 мг/кг, дермальная – > 5 000 мг/кг.

*Гигиенические нормативы:* МДУ в кукурузе (зерно) – 0,1 мг/кг, в сое (зерно, масло) – 0,1 мг/кг.

*Область применения*

Системный фунгицид широкого спектра действия для борьбы с болезнями листьев и колосьев зерновых (фузариоз, септориоз, ржавчина, мучнистая роса и др.), серой гнилью виноградной лозы, некоторыми заболеваниями сои, рапса, подсолнечника и др. Используется как протравитель семян на зерновых.

### 1. Погрешность измерений

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.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон измерений, массовая концентрация, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_p$ , %	Показатель промежуточной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение в условиях вариации факторов «время», «оператор» в одной лаборатории), $\sigma_{R_L}$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$ ), $\pm \delta$ , %
Зерно гороха от 0,05 до 0,5 вкл.	7	9	12	25
Семена льна от 0,05 до 0,5 вкл.	7	8	11	23
Масло льна от 0,05 до 0,5 вкл.	7	8	11	23

\* Соответствует расширенной неопределенности  $U_{0,95}$  при коэффициенте охвата  $k = 2$

Таблица 2

Полнота извлечения тебуконазола, стандартное отклонение,  
доверительный интервал среднего результата для  $n = 20$ ,  $P = 0,95$

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, $S$ , %	Доверительный интервал среднего результата, $\pm$ , %
Зерно гороха	0,05	0,05—0,5	80,5	4,7	4,3
Семена льна	0,05	0,05—0,5	78,8	4,6	4,2
Масло льна	0,05	0,05—0,5	79,4	4,2	3,8

## 2. Метод измерений

Методика основана на определении тебуконазола методом капиллярной ГЖХ с использованием термоионного детектора после его извлечения из образцов органическими растворителями с последующей очисткой перераспределением между двумя несмешивающимися жидкими фазами и на колонке с флорисилом.

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

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

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

### 3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М» с термоионным детектором

Весы аналитические типа ВЛА-200

ГОСТ 24104—2001

Весы лабораторные типа ВЛКТ-500

ГОСТ 24104—2001

Колбы мерные со шлифом емкостью 100, 1 000 см<sup>3</sup>

ГОСТ 1770—74

Микрошприц МШ-10

ТУ 2-833-106

Пипетки мерные емкостью 1, 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>

ГОСТ 20292—74

Пробирки мерные со шлифом емкостью 10,0 см<sup>3</sup>

ГОСТ 1770—74

Цилиндры мерные емкостью 100, 500, 1 000 см<sup>3</sup>

ГОСТ 1770—74

**Примечание.** Допускается использование средств измерения иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

**3.2. Реактивы**

Аналитический стандарт тебуконазола 99,6 %	
Ацетон, осч	ТУ 2633-004-11291058—94
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—79
Гексан, хч	ТУ 2631-003-05807999—98
Дихлорметан хч	ТУ 2631-019-44493179—98
Натрий серно-кислый безводный, ч, свежепро- каленный	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Флорисил 150—250 мм (Мерк, Германия), содержание воды ≤ 2,5 %	
Этилацетат, хч	ГОСТ 1138—84
Элюент № 1 для колоночной хроматографии: смесь гексан—этилацетат (1 : 1 по объему)	
Элюент № 2 для колоночной хроматографии: смесь гексан—этилацетат (7 : 3 по объему)	
Элюент № 3 для колоночной хроматографии: смесь гексан—этилацетат (3 : 7 по объему)	

**Примечание.** Допускается использование реактивов иных производителей с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки производителей.

**3.3. Вспомогательное оборудование и материалы**

Азот газообразный в баллонах с редуктором	ТУ 6-16-40-14—88
Ванна ультразвуковая УЗВ/100 ГН или аналогичная	
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Весы аналитические типа ВЛКТ-500	ГОСТ 24104—2001
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные ВД-3-500	ГОСТ 8613—75
Воронки лабораторные В-75-110	ГОСТ 25336—82Е
Колбы плоскодонные на шлифах КШ500 29/32 ТС	ГОСТ 25336—82Е
Колбы-концентраторы емкостью 100 и 250 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Колонка кварцевая капиллярная, длиной 30 м; диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой НР-1 (0,25 мкм)	
Колонка стеклянная хроматографическая длиной 25 см, диаметром 10 мм	
Мельница лабораторная зерновая ЛМЗ	ТУ 1-01-0593—79



Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель Büchi R-200/205 (Швейцария) или аналогичный	
Стаканы химические	ГОСТ 25336—82Е
Стекловата	
Установка для упаривания растворителей в токе азота	
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6.091678—86
Эксикатор	

**Примечание.** Допускается применение оборудования иных производителей с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

#### 4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легко воспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1007—76).

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—2009 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 мПа (150 кгс/см<sup>2</sup>) необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением» ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

#### 5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом капиллярной газожидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 12.

## 6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

## 7. Отбор и хранение проб

Отбор проб зерна гороха проводят в соответствии с ГОСТ 28674—90 «Горох. Требования по заготовке и поставке». Для длительного хранения аналитические пробы зерна гороха помещают в герметично закрытый двойной полиэтиленовый пакет и хранят в морозильной камере с температурой  $-18^\circ\text{C}$ .

Отбор семян льна масличного проводят в соответствии с ГОСТ 10582—76 и ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб». Семена хранят при комнатной температуре в полотняных мешочках, перед анализом доводят до стандартной влажности и измельчают. Масло хранят в холодильнике при температуре  $0-4^\circ\text{C}$  в герметично закрытой стеклянной таре не более 2 месяцев.

## 8. Подготовка к определению

### 8.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Перед началом работы рекомендуется проверить чистоту применяемых органических растворителей. Для этого 100 мл растворителя упаривают в ротационном вакуумном испарителе при температуре  $40^\circ\text{C}$  до объема  $1,0\text{ см}^3$  и хроматографируют. При обнаружении мешающих определению примесей очистку растворителей производят в соответствии с общепринятыми методиками.

### 8.2. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа капиллярную колонку, не присоединяя к детектору, кондиционируют в токе инертного газа (азот) при температуре  $250^\circ\text{C}$  до получения стабильной нулевой линии.

### 8.3. Приготовление растворов

8.3.1. *Раствор ацетона 50 %-й:* в мерную колбу объемом  $1\ 000\text{ см}^3$  помещают  $500\text{ см}^3$  ацетона и доводят объем до метки дистиллированной водой.

8.3.2. *Элюент № 1* для колоночной хроматографии: в мерной колбе объемом 100 см<sup>3</sup> смешивают 50 см<sup>3</sup> н-гексана и 50 см<sup>3</sup> этилацетата.

8.3.3. *Элюент № 2* для колоночной хроматографии: в мерной колбе объемом 100 см<sup>3</sup> смешивают 70 см<sup>3</sup> н-гексана и 30 см<sup>3</sup> этилацетата.

8.3.4. *Элюент № 3* для колоночной хроматографии: в мерной колбе объемом 100 см<sup>3</sup> смешивают 30 см<sup>3</sup> н-гексана и 70 см<sup>3</sup> этилацетата.

#### **8.4. Приготовление основного и градуировочных растворов**

8.4.1. *Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/см<sup>3</sup>*: точную навеску тебуконазола (50 ± 0,1) мг помещают в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, растворяют в ацетоне и доводят до метки тем же растворителем.

Градуировочные растворы с концентрациями 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5 и 5,0 мкг/см<sup>3</sup> готовят методом последовательного разбавления основного раствора по объему, используя ацетон или гексан.

8.4.2. *Раствор № 1 с концентрацией тебуконазола 5 мкг/см<sup>3</sup>*: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 1 см<sup>3</sup> основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.4.3. *Раствор № 2 с концентрацией тебуконазола 2,5 мкг/см<sup>3</sup>*: в мерную пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup> вносят 5 см<sup>3</sup> основного раствора и доводят объем до метки ацетоном.

8.4.4. *Раствор № 3 с концентрацией тебуконазола 2 мкг/см<sup>3</sup>*: в мерную пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup> вносят 4 см<sup>3</sup> раствора № 1 и доводят объем до метки ацетоном.

8.4.5. *Раствор № 4 с концентрацией тебуконазола 1 мкг/см<sup>3</sup>*: в мерную пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup> вносят 5 см<sup>3</sup> раствора № 3 и доводят объем до метки ацетоном.

8.4.6. *Раствор № 5 с концентрацией тебуконазола 0,5 мкг/см<sup>3</sup>*: в мерную пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup> вносят 5 см<sup>3</sup> раствора № 4 и доводят объем до метки гексаном.

8.4.7. *Раствор № 6 с концентрацией тебуконазола 0,25 мкг/см<sup>3</sup>*: в мерную пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup> вносят 5 см<sup>3</sup> раствора № 5 и доводят объем до метки гексаном.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 6 месяцев, градуировочные растворы — в течение 2 недель.

Для внесения в образец семян льна или зерна гороха при определении полноты извлечения используют растворы тебуконазола, приготовленные из градуировочного раствора № 1 методом последовательного разбавления ацетоном.

Для внесения в образец масла льна при определении полноты извлечения используют растворы тебуконазола, приготовленные из градуировочного раствора № 2 методом последовательного разбавления гексаном.

### 8.5. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика (площадь пика – концентрация тебуконазола в растворе) в хроматограф вводят по 1 мм<sup>3</sup> градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций), измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика (мв · с) от концентрации тебуконазола в градуировочном растворе (мкг/см<sup>3</sup>).

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент ( $K$ ) в уравнении линейной регрессии:

$$C = KS, \text{ где}$$

$S$  – площадь пика в градуировочном растворе.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

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

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации тебуконазола в градуировочном растворе;

$C_k$  – результат контрольного измерения массовой концентрации тебуконазола в градуировочном растворе;

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

### 8.6. Подготовка колонки с флорисилом для дополнительной очистки экстракта

На дно стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 10 мм помещают тампон из стекловаты и вносят через воронку суспензию 4 г флорисила в 20 см<sup>3</sup> элюента № 1, дают растворителю стечь до

верхнего края сорбента, сверху наносят слой 5—10 мм безводного сульфата натрия и снова промывают колонку 20 см<sup>3</sup> элюента № 1. Когда уровень растворителя достигнет верхнего слоя в колонке, кран закрывают. Колонка готова к работе.

### **8.7. Проверка хроматографического поведения тебуконазола на колонке с флорисилом**

В круглодонную колбу емкостью 10 см<sup>3</sup> отбирают 1 см<sup>3</sup> раствора тебуконазола с концентрацией 5 мкг/см<sup>3</sup>, отдувают растворитель током азота, растворяют сухой остаток в 2 см<sup>3</sup> элюента № 1 и вносят в колонку с флорисилом. Раствору дают впитаться, после чего через колонку последовательно пропускают 20 см<sup>3</sup> гексана и 10 см<sup>3</sup> элюента № 2, элюат отбрасывают. Затем пропускают 40—50 см<sup>3</sup> элюента № 3, отбирая фракции по 10 см<sup>3</sup> каждая, упаривают досуха, растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и определяют концентрацию тебуконазола по п. 9.5. Фракции, содержащие тебуконазол объединяют, упаривают досуха, растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и анализируют по п. 9.5. Рассчитывают содержание тебуконазола, полноту вымывания тебуконазола из колонки и необходимый объем элюата № 3.

**Примечание.** Необходимо проверять профиль вымывания тебуконазола при использовании новой партии сорбента.

## **9. Проведение определения**

### **9.1. Экстракция тебуконазола из зерна гороха**

Навеску измельченного на лабораторной мельнице зерна гороха массой (10 ± 0,1) г помещают в коническую колбу на 100 см<sup>3</sup>, заливают 50 см<sup>3</sup> 25 %-го водного ацетона и экстрагируют тебуконазол в ультразвуковой ванне в течение 15 мин. Суспензию фильтруют через складчатый бумажный фильтр «красная лента» на воронке Бюхнера. Экстракцию повторяют дважды порциями водного ацетона по 50 см<sup>3</sup>. Осадок из колбы переносят на фильтр, ополаскивают колбу 20 см<sup>3</sup> водного ацетона и промывают им осадок.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С до объема 10 см<sup>3</sup>. К полученному экстракту добавляют 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2—5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлористого натрия и экстрагируют тебуконазол по 30 см<sup>3</sup> дихлорметана трижды, встряхивая смесь каждый раз в течение 2—3 мин в делительной воронке объемом 250 см<sup>3</sup>. Объединенный дихлорметановый экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия в кол-

бу-концентратор объемом 250 см<sup>3</sup> и выпаривают досуха на ротационном испарителе при температуре 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и 1 мм<sup>3</sup> вводят в испаритель хроматографа.

При наличии мешающих примесей проводят дополнительную очистку на колонке с флорисилом по п. 9.4.

### *9.2. Экстракция тебуконазола из семян льна*

Навеску измельченных семян льна массой (10 ± 0,1) г помещают в коническую колбу объемом 100 см<sup>3</sup> и экстрагируют тебуконазол 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила в ультразвуковой ванне в течение 15 мин. Полученную суспензию фильтруют через складчатый фильтр «красная лента» на воронке Бюхнера. Экстракцию повторяют дважды порциями ацетонитрила по 30 см<sup>3</sup>. Осадок из конической колбы переносят на фильтр, ополаскивают колбу 20 см<sup>3</sup> ацетонитрила и промывают осадок.

Объединенный ацетонитрильный экстракт семян льна промывают гексаном в делительной воронке дважды порциями по 25 см<sup>3</sup>, встряхивая воронку каждый раз в течение 1—2 мин и собирая нижний органический слой. Полученный экстракт упаривают на ротационном испарителе при температуре 40 °С до объема 10 см<sup>3</sup>, добавляют 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2—5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлористого натрия и экстрагируют тебуконазол 30 см<sup>3</sup> дихлорметана трижды, встряхивая смесь каждый раз в течение 2—3 мин в делительной воронке объемом 250 см<sup>3</sup>. Объединенный дихлорметановый экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия в колбу-концентратор объемом 250 см<sup>3</sup> и выпаривают досуха на ротационном испарителе при температуре 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и 1 мм<sup>3</sup> вводят в испаритель хроматографа.

При наличии мешающих примесей проводят дополнительную очистку на колонке с флорисилом по п. 9.4.

### *9.3. Экстракция тебуконазола из льняного масла*

Навеску масла (5 ± 0,1) г растворяют в 10 см<sup>3</sup> гексана в конической колбе на 100 см<sup>3</sup> в УЗ-ванне в течение 15 мин. Полученный экстракт количественно переносят в делительную воронку объемом 250 см<sup>3</sup> и экстрагируют тебуконазол трижды ацетонитрилом порциями по 30—50 см<sup>3</sup>, встряхивая смесь каждый раз в течение 2—3 мин и собирая нижний ацетонитрильный слой.

Объединенный ацетонитрильный экстракт промывают гексаном и далее доводят до сухого остатка по п. 9.2.

При наличии мешающих примесей проводят дополнительную очистку на колонке с флорисилом по п. 9.4.

#### 9.4. Очистка экстрактов на колонке с флорисилом

Сухой остаток, полученный по пп. 9.1—9.3, растворяют в 2 см<sup>3</sup> элюента № 1 и количественно переносят в кондиционированную хроматографическую колонку (п. 8.6). Колонку промывают 20 см<sup>3</sup> гексана и 10 см<sup>3</sup> элюента № 2, элюат отбрасывают. Тебуконазол элюируют 40 см<sup>3</sup> элюента № 3, элюат упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С до сухого остатка. Сухой остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и хроматографируют.

#### 9.5. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Кристалл 2000 М» с ТИД, колонка кварцевая капиллярная длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, неподвижная фаза НР-1, толщина слоя 0,25 мкм. Температура колонки программируется от 150 (15 с) до 250 °С со скоростью 20 °С/мин. Температура детектора 350 °С, испарителя 250 °С. Расход газа-носителя через колонку Г<sub>1</sub> (азот) — 1,4 см<sup>3</sup>/мин (деление потока 1 : 7,5), водорода — 14,4 см<sup>3</sup>/мин, воздуха — 200 см<sup>3</sup>/мин. Расход газа Г<sub>3</sub> (азот) — 10 см<sup>3</sup>/мин. Дозируемый объем — 1 мм<sup>3</sup>. Анализируемый объем — 1 см<sup>3</sup>. Время удерживания тебуконазола — 8 мин (35 ± 5) с.

Линейный диапазон детектирования 0,25—5 нг.

#### 9.6. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки, содержание тебуконазола в образцах зерна гороха, семян или масла льна ( $X$ , мг/кг) вычисляют по формуле:

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

$H_1$  — высота (площадь) пика тебуконазола в стандартном растворе, мм (мв · с);

$H_2$  — высота (площадь) пика тебуконазола в анализируемой пробе, мм (мв · с);

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

$P$  — навеска анализируемого образца, г;

$C$  — концентрация тебуконазола в стандартном растворе, мкг/см<sup>3</sup>.

Содержание остаточных количеств тебуконазола в анализируемом образце вычисляют как среднее из 2 параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор тебуконазола 5 мкг/мл разбавляют ацетоном.

### 10. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предел повторяемости:

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

$X_1, X_2$  – 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.

### 11. 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:

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

$\delta$  – 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 нижней границы определения» (например: менее 0,05 мкг/кг\*, где «\*» – 0,05 мкг/кг – предел обнаружения тебуконазола в зерне гороха, семенах и масле льна).*

### 12. 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».



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

12.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки  $C_{\bar{c}}$  должна удовлетворять условию:

$$C_{\bar{c}} = \Delta_{\lambda, X} + \Delta_{\lambda, X'}, \text{ где}$$

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

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

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

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

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

Результат контроля процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = X' - X - C_{\bar{c}}, \text{ где}$$

$X'$ ,  $X$ ,  $C_{\bar{c}}$  – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 4) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/кг.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\lambda, X'}^2 + \Delta_{\lambda, X}^2}$$

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

12.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предел 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), %.

### 13. Разработчики

Долженко В. И., Цибульская И. А., Карпова Л. М. (ГНУ «Всероссийский НИИ защиты растений» Россельхозакадемии)

**Измерение концентраций действующих веществ пестицидов в воде,  
почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, семенах и  
масле рапса, зерне гороха, семенах и масле льна**

**Сборник методических указаний  
по методам контроля  
МУК 4.1.3020—12; 4.1.3022—12;  
4.1.3042—12; 4.1.3045—12**

Редактор Л. С. Кучурова  
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 07.02.13

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 3,75  
Заказ 11

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