ГОСТ 30061—93

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ЗЕРНО И СОЛОМА ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР, ЛУК РЕПЧАТЫЙ, ПОЧВА

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ УРОВНЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ГЕРБИЦИДА СТАРАНЕ

Издание официальное

БЗ 4—98

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ,
МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 **РАЗРАБОТАН** Российской Федерацией
ВНЕСЕН Техническим секретариатом Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации

2 **ПРИНЯТ** Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации 21 октября 1993 г.
За принятие проголосовали:

Наименование Государства	Наименование национального органа по стандартизации
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Казгосстандарт
Российская Федерация	Госстандарт России

3 **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

4 **Переиздание. Ноябрь 1998 г.**

© Издательство стандартов, 1994
© ИПК Издательство стандартов, 1999

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

СОДЕРЖАНИЕ

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Аппаратура, материалы, реактивы 3
4 Отбор проб 4
5 Подготовка к измерению 4
6 Проведение измерения 5
7 Техника безопасности работ 9
Приложение А Отбор проб для определения гербицида старане . . 9
Приложение Б Техника безопасности работ 9

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ЗЕРНО И СОЛОМА ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР, ЛУК РЕПЧАТЫЙ, ПОЧВА

Метод измерения уровня остаточных количеств гербицида старане

Grain and straw of cereales, onion, soil.
Method for determination of the residue level of herbicide Starane

Дата введения 1995—01—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт распространяется на зерно и солому зерновых культур, репчатый лук, почву и устанавливает метод измерения уровня остаточных количеств гербицида старане посредством газожидкостной хроматографии.

Гербицид старане (флуроксипир) — новый селективный послевсходовый препарат, эффективный в борьбе с двудольными сорняками, устойчивыми к 2,4-Д и 2М-4Х, (подмаренник цепкий, виды горца, звездчатка средняя, одуванчик и др.) и многолетними корнеотпрысковыми сорняками (вьюнок полевой) на посевах зерновых культур. Проходит испытания на плантациях лука.

Метод основан на извлечении старане щелочным раствором этанола или ацетона; гидролизе 1-метилгептилового эфира флуроксипира; **очистке экстракта и определении получаемой** флуроксипир-кислоты после бутилирования на газовом хроматографе, снабженном детектором постоянной скорости рекомбинации ионов **(ДПР) или по захвату электронов (ДЭЗ) с использованием** полуполярной силиконовой неподвижной фазы и газа-носителя — азота. Нижний предел чувствительности метода составляет 0,01—0,05 мг/кг.

Издание официальное

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты и технические условия:

ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрий гидроксид. Технические условия

ГОСТ 5962—67 Спирт этиловый ректификованный. Технические условия

ГОСТ 6006—78 Бутанол-1. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7328—82 Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 20015—88 Хлороформ. Технические условия

ГОСТ 23932—90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29169—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

3 АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Хроматограф газовый («Цвет 550», «Цвет 600»), оборудованный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов или детектором по захвату электронов (предпочтителен детектор с ^{63}Ni) с пределом детектирования по линдану не выше 4×10^{-14} г/см^3 и следующими характеристиками:

показания электрометра 4×10^{10} или 8×10^{10} (4×10^{-12} А или 8×10^{-12} А);

скорость движения ленты самописца 240 мм/ч;

колонка стеклянная спиральная — длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм;

носитель-Инертон-Супер с размером частиц 0,12—0,16 мм и неподвижной фазой 5 % ХЕ-60;

температура колонки 240 °С, детектора — 300 °С, испарителя — 260 °С;

скорость газа-носителя 30 см³/мин;

объем вводимой пробы 5 мкдм³;

абсолютное время удерживания бутилового эфира флуроксипира 6 мин;

линейность детектирования сохраняется в пределах 0,025—0,5 нг;

альтернативная фаза — 5 % OV-225 на Инертоне-Супер, расход газа-носителя 30 см³/мин; абсолютное время удерживания 6 мин 18 с.

Прибор для перегонки растворителей стеклянный по ГОСТ 25336.

Микрошприц МШ-10А по нормативной документации.

Аппарат для встряхивания по нормативной документации.

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М по нормативной документации или другой аналогичного типа.

Водоструйный насос по ГОСТ 25336.

Баня водяная по нормативной документации.

Весы аналитические лабораторные по нормативной документации.

Весы лабораторные общего назначения и образцовые по ГОСТ 24104.

Колбы конические плоскодонные вместимостью 100 и 250 см³ с пробками по ГОСТ 25336.

Воронки для фильтрования стеклянные по ГОСТ 25336.

Концентраторы грушевидные на шлифах со стеклянными пробками, КГУ-100, ТС.

Пипетки мерные на 0,1; 1,0; 5,0; 10,0; 25,0 см³ по ГОСТ 29169—91.

Стаканы стеклянные по ГОСТ 25336.

Цилиндры мерные стеклянные по ГОСТ 1770.

Колбы мерные по ГОСТ 1770.

Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 23932.

Пластинки для тонкослойной хроматографии по нормативной документации.

Фильтры бумажные по ГОСТ 12026 и «синяя лента» по нормативной документации.
Флуроксипир (кислота).
Ацетон по ГОСТ 2603.
Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962.
Н-Гексан по нормативной документации, х. ч.
Кислота серная концентрированная по ГОСТ 4204, х. ч.
Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262.
Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х. ч.
Натрий гидроксид по ГОСТ 4328, х. ч.
Натрий двууглекислый по ГОСТ 83, х. ч.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Хлороформ медицинский по ГОСТ 20015.
Спирт Н-бутиловый по ГОСТ 6006, х. ч.
Азот особой чистоты по ГОСТ 9293.

Примечание — Допускается использовать аппаратуру и мерные средства измерения с такими же или лучшими метрологическими характеристиками.

4 ОТБОР ПРОБ

4.1 Отбор проб проводят по документации, указанной в приложении А.

5 ПОДГОТОВКА К ИЗМЕРЕНИЮ

5.1 Приготовление стандартных растворов старане

5.1.1 *Приготовление основного стандартного раствора № 1 (1 мг/см³).*

Взвешивают навеску флуроксипира 0,05 г с погрешностью ±0,0001 г, помещают ее в мерную колбу вместимостью 50 см³, растворяют и доводят до метки этанолом. Хранят стандартный раствор № 1 в холодильнике при температуре 4 °С в течение 1 мес.

5.1.2 *Приготовление стандартного раствора № 2 (25 мкг/см³)*

Раствор готовят последовательным разбавлением стандартного раствора № 1.

5.1.3 *Приготовление 10, 20 и 40 %-ных водных растворов гидроксида натрия*

Взвешивают соответственно 100, 200 и 400 г с погрешностью ±0,01 г гидроксида натрия в термостойком стеклянном стакане вместимостью 1000 см³ и осторожно, при постоянном перемешивании, прибавляют около 600 см³ дистиллированной воды. Происходит сильное разогревание (!). После растворения щелочи стакан охлаждают, раствор переносят в мерную колбу вместимостью

1000 см³, ополаскивая стакан дистиллированной водой не менее двух раз, и доводят объем раствора до метки.

5.1.4 *Приготовление 2 и 4 %-ных спиртовых растворов гидроксида натрия*

Берут по 100 см³ 20 %-ного и 40 %-ного водного раствора гидроксида натрия, помещают в мерные колбы вместимостью 1000 см³ и доводят объем до метки этиловым спиртом при тщательном перемешивании.

5.1.5 *Приготовление раствора серной кислоты концентрации с* $(H_2SO_4) = 1$ *моль/дм³*

56 см³ концентрированной серной кислоты осторожно вливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, содержащую около 500 см³ дистиллированной воды. Происходит сильное нагревание (!). Раствор перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и доводят до метки дистиллированной водой.

5.1.6 *Приготовление растворов гидрокарбоната натрия концентрации с* $(NaHCO_3) = 0{,}5$ *моль/дм³ и 0,25 моль/дм³*

Взвешивают соответственно 42 или 21 г гидрокарбоната натрия с погрешностью ±0,01 г, помещают его в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют около 500 см³ дистиллированной воды, тщательно перемешивают до полного растворения осадка и доводят объем до метки дистиллированной водой.

5.1.7 *Приготовление 2 %-ного раствора серной кислоты в бутаноле для бутилирования*

Осторожно приливают 2 см³ концентрированной серной кислоты к 88 см³ бутанола в мерную колбу вместимостью 100 см³, перемешивают и доводят объем до метки бутанолом.

Перед приготовлением раствора для удаления воды бутанол следует перегнать в стеклянном приборе для перегонки растворителя.

5.1.8 *Подготовка хроматографической колонки*

Готовую насадку (5 % ХЕ-60 на Инертоне-Супер) засыпают в стеклянную колонку и уплотняют вакуумом. Колонку закрывают стекловатой, устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют в токе азота при температуре 240 °С в течение 8—10 ч, не подключая к детектору.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

6.1 Приготовление рабочего стандартного раствора для составления градуировочного графика флуроксипира

Отбирают 1 см³ из стандартного раствора № 2 (5.1.2), током

теплого воздуха или азота удаляют растворитель (этанол) и проводят бутилирование сухого остатка флуроксипира по 6.3.1.

6.2 Экстракция и очистка экстрактов зерна, соломы, лука, почвы

6.2.1 Зерно и солому подготавливают для проведения экстракции по 4.1.

Навеску муки массой (10±0,01) г или измельченной соломы массой (5±0,01) г помещают в коническую колбу вместимостью 100—250 см³, прибавляют туда 50 см³ 2 %-ного раствора гидроксида натрия в этаноле, интенсивно встряхивают в течение 1 ч и оставляют на 16—18 ч, после чего колбу встряхивают 5 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр, 10 см³ фильтрата переносят в делительную воронку и проводят очистку экстракта.

6.2.1.1 Для этого в делительную воронку добавляют 5 см³ раствора серной кислоты (по 5.1.5), 18 см³ дистиллированной воды и 10 см³ хлороформа. Воронку встряхивают 5 мин и после расслаивания растворителей нижний слой сливают в чистый стеклянный стакан, затем снова добавляют 10 см³ хлороформа и 5 мин встряхивают.

Хлороформенные фракции объединяют в стакане, водно-этаноловый слой отбрасывают, воронку ополаскивают дистиллированной водой и хлороформовую фракцию возвращают в делительную воронку, обмывая стакан 2—3 см³ хлороформа.

Затем в делительную воронку приливают 10 см³ 0,25 М водного раствора гидрокарбоната натрия, приготовленного по 5.1.6, встряхивают ее 5 мин и после разделения слоев нижний хлороформовый слой отбрасывают.

В оставшейся в воронке водной фракции добавляют 5 см³ 1 М раствора серной кислоты, приготовленного по 5.1.5, и 5 см³ дистиллированной воды. Не закрывая воронку пробкой, осторожно встряхивают ее до полного прекращения выделения углекислого газа. Затем прибавляют 10 см³ хлороформа, встряхивают 5 мин и сливают нижний слой растворителя через слой безводного сернокислого натрия в грушевидный концентратор.

Экстракцию повторяют, приливая 10 см³ хлороформа. Хлороформовые фракции объединяют и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани 40 °С, после чего проводят бутилирование сухого остатка.

6.2.2 Из подготовленного по 4.1 для экстракции измельченного или растертого репчатого лука отбирают и взвешивают навеску массой (25±0,01) г и помещают ее в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют туда 50 см³ 4 %-ного раствора гидроксида натрия в этаноле, приготовленного по 5.1.4, энергично встряхи-

вают в течение 1 ч. Экстракт фильтруют методом декантации. Экстракцию повторяют еще с одной порцией (30 см³) растворителя. Затем экстракты объединяют и 20 см³ фильтрата переносят в делительную воронку.

6.2.2.1 Очистку экстракта проводят по 6.2.1.1.

6.1.3 Из почвы, подготовленной по 4.1 для экстракции, отбирают навеску, соответствующую 25 г воздушно-сухой почвы, помещают ее в коническую колбу вместимостью 250 см³ и приливают туда 50 см³ 2 %-ного раствора гидроксида натрия в этаноле, приготовленного по 5.1.4, для чернозема — 5 см³ 10 %-ного раствора гидроксида натрия в воде и 45 см³ ацетона. Колбу интенсивно встряхивают в течение 1 ч и оставляют на 16—18 ч, после чего встряхивают в течение 10—15 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр методом декантации и 10 см³ фильтрата переносят в делительную воронку.

6.2.3.1 Очистку экстракта проводят по 6.2.1.1, но используют 0,5 М раствор гидрокарбоната натрия, приготовленный по 5.1.6.

6.3. Бутилирование сухого остатка

6.3.1 Сухой остаток в концентраторе, полученный по 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3, растворяют в 1 см³ 2 %-ного раствора серной кислоты в бутаноле, приготовленного по 5.1.7. Концентратор плотно закрывают стеклянной пробкой на шлифе и помещают в водяную баню при температуре 100 °С на 30 мин, затем охлаждают и приливают туда 27 см³ дистиллированной воды и 10 см³ гексана, встряхивают в течение 5 мин и после разделения слоев хроматографируют.

6.3.1.1 Приготовление градуировочного графика рабочего стандартного раствора флуроксипира

Берут 5 см³ гексанового экстракта, после бутилирования сухого остатка флуроксипира, полученного по 6.1, переносят его в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят гексаном до метки, перемешивают и получают раствор с концентрацией флуроксипира 0,5 мкг/см³.

Затем последовательным разбавлением готовят растворы с концентрациями: 0,1; 0,05; 0,04; 0,03; 0,02; 0,01 и 0,005 мкг/см³ для хроматографирования.

6.4 Хроматографирование

Хроматограф должен быть подготовлен к работе по 5.1.8 (колонка подключается к детектору) и выведен на рабочий режим согласно характеристикам по разделу 3.

6.4.1 *Хроматографирование рабочего стандартного раствора флуроксипира и очищенного экстракта исследуемого объекта*

В испаритель хроматографа микрошприцем вводят 5 мкдм³

каждого раствора флуроксипира, полученного по 6.3.1.1, или очищенного экстракта исследуемого объекта, полученного по 6.3.1.

При хроматографировании наличие остаточного количества гербицида старане регистрируется самописцем прибора в виде пика со временем удерживания пика, полученного из рабочего стандартного раствора.

Градуировку хроматографа по стандартным растворам флуроксипира проводят ежедневно перед началом измерения. Работу прибора контролируют в течение дня, вводя стандартный раствор через каждые 6 анализируемых проб.

Высоту пика каждого раствора флуроксипира измеряют и строят график зависимости высоты от концентрации (мкг/см³).

Из каждой пробы исследуемого объекта для хроматографирования микрошприцем отбирают 3 раза по 5 мкдм³ и вычисляют среднюю высоту пика. Высота пиков в пробе исследуемого объекта должна быть в пределах высоты пика гербицида, содержащегося в соответствующем рабочем стандартном растворе.

Если высота пика в пробе исследуемого объекта больше, чем стандартного раствора концентрации 0,1 мкг/см³, то пробу разбавляют.

6.5 Обработка результатов

6.5.1 Уровень остаточного количества гербицида старане X в мг/кг испытуемого продукта вычисляют по формуле

$$X = \frac{H \cdot c \cdot V \cdot V_0}{H_1 \cdot m \cdot V_1},$$

где H — высота пика рабочего стандартного раствора, мм;

H_1 — высота пика исследуемого объекта, мм;

c — концентрация стандартного раствора, мкг/см³;

V — объем гексанового экстракта после бутилирования, подготовленный для хроматографирования, см³;

V_0 — общий объем экстракта, см³;

V_1 — объем экстракта, взятый для очистки, см³;

m — масса исследуемого объекта, г.

6.5.2 За окончательный результат измерения принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, расхождения между которыми не должны превышать ±10 % относительных.

Полнота определения старане составляет, в процентах:

78,0±3,1 — в зерне;

91,0±4,2 — в соломе;

81,0±3,8 — в луке;

100,0±5,2 — в почве.

7 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ РАБОТ

7.1 Технику безопасности работ проводят по документации, указанной в приложении Б.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

ОТБОР ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРБИЦИДА СТАРАНЕ

Отбор проб проводят по «Унифицированным правилам отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», утвержденным 21.08.79 г. № 2051—79.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ РАБОТ

Технику безопасности работ при определении гербицида старане проводят по «Правилам устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях санитарно-эпидемиологических учреждений системы Минздрава», утвержденным 20.01.81 г. № 4255—81

УДК 636.085:006.354 С09

Ключевые слова: гербицид, старане, флуроксипир, зерно, солома, репчатый лук, почва, хроматография, раствор, экстракция

ОКСТУ 2409

Редактор *Т С Шеко*
Технический редактор *Н С Гришанова*
Корректор *А С Черноусова*

Изд лиц № 021007 от 10 08 95 Подписано в печать 29 12 98 Усл печ л 0,93
Уч -изд л 0,67 Тираж 100 экз С1684 Зак 9

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер , 14
Набрано в Калужской типографии стандартов
Отпечатано в ИПК Издательство стандартов

gost.e-ecolog.ru