Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

**МУК 4.1.1417 - 03; 4.1.1421 - 4.1.1425 -03;
4.1.1473 - 4.1.1477 - 03; 4.1.1735 - 4.1.1792 - 03**

Выпуск 3
Часть 9

Издание официальное

Москва • 2007

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1417 - 03; 4.1.1421 - 4.1.1425 - 03;

4.1.1473 - 4.1.1477 - 03; 4.1.1785 - 4.1.1792 - 03

Выпуск 3
Часть 9

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.— М.: ФГУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора, 2007.— Вып. 3.— Ч. 9—210 с.

1.Сборник содержит ксерокопии следующих документов: МУК 4.1.1417-03; 4.1.1421-4.1.1424-03; 4.1.1473-4.1.1476-03; 4.1.1785-4.1.1792-03.

2. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов).

Разработчики методик указаны в конце каждой из них.

3. Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по госсанэпиднормированию при Минздраве России.

4.Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко 24 июня 2003 г.

5. Введены с 30 июня 2003 г.

6. Введены впервые.

Формат 60x88/8

Печ.л.26,5

Тираж 150 экз.

Тиражировано отделом информационно-издательского обеспечения ФГУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора

© Роспотребнадзор, 2007
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007

Содержание

Методические указания по определению остаточных количеств метсульфурон-метила в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, соломке льна методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1417 - 03 3

Методические указания по измерению концентраций хлоримурон-этила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1421 - 03 20

Методические указания по определению остаточных количеств этофумезата в корнеплодах и ботве сахарной, столовой и кормовой свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1422 - 03 31

Методические указания по измерению концентраций этофумезата в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК: 4.1.1423 - 03 43

Методические указания по определению остаточных количеств дитианона в воде, почве, яблоках, зерне и зеленой массе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1424 - 03 53

Методические указания по измерению концентраций дитианона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1425 - 03 68

Методические указания по определению остаточных количеств десмедифама и фенмедифама в корнеплодах и ботве сахарной, столовой и кормовой свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1473 - 03 78

Методические указания по определению остаточных количеств ипроваликарба в воде, почве, ботве и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1474 - 03 86

Методические указания по определению остаточных количеств метсульфурон-метила в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1475 - 03 94

Методические указания по определению остаточных количеств

пендиметалина в воде, почве, кочанах капусты, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1476 - 03 103

Методические указания по определению остаточных количеств тиабендазола в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур (колосовые, рис, кукуруза, просо), в горохе, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1477 - 03 117

Методические указания по измерению концентраций Пропамокарба гидрохлорида в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1785 - 03 126

Методические указания по измерению концентраций крезоксим-метила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1786 - 03 135

Методические указания по измерению концентраций флуазифоп-П-бутила в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1787 - 03 144

Методические указания по измерению концентраций цинидон-этила в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1788 - 03 154

Методические указания по измерению концентраций флуфензина в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1789 - 03 164

Методические указания по измерению концентрации имидоклоприда в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1790 - 03 178

Методические указания по определению остаточных количеств дифлубензурона в шампиньонах методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1791 - 03 188

Методические указания по измерению концентрации дифлубензурона в воздухе рабочей зоны методами высокоэффективной жидкостной и газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1792 - 03 198

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Первый заместитель министра здравоохранения
Российской Федерации

Г.Г. Онищенко

24 июня 2003 г.

МУК 4.1.1414-03

Дата введения: 30 июня 2003 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по определению остаточных количеств метсульфурон-метила в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, соломке льна методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

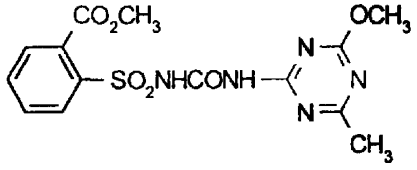
Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, соломке льна массовой концентрации метсульфурон-метила в диапазонах 0,002 - 0,02 мг/дм^3; 0,05 – 0,5 мг/кг; 0,025 – 0,25 мг/кг; 0,1 – 1,0 мг/кг; 0,1 – 1,0 мг/кг.

Метсульфурон-метил - действующее вещество препаратов:

МАГНУМ®, ВДГ (600 г/кг), фирма производитель **«Август», Россия;**

АЛС-2/03, ВДГ (600 г/кг), фирма производитель «Алсико Агропром», Россия.

2-[(6-метил-4-метокси-1,3,5-триазин-2-илкарбамоил)сульфамоил]бензойная кислота, метиловый эфир (IUPAC)



$C_{14}H_{15}N_5O_6S$

Мол. масса 381,4

Белое кристаллическое вещество со слабым запахом эфира. Температура плавления 158^{0}С. Давление паров при 25^{0}С: 3,3×10^{-7} мПа. Растворимость в органических растворителях при 20^{0}С (г/л): дихлорметан - 121; ацетон - 36; метанол - 7,3; этанол - 2,3; ксилол - 0,58. Растворимость в воде при 25^{0}С (г/л): 0,55 (pH 5); 2,79 (pH 7); 213 (pH 9).

Константа диссоциации pKa 3,3.

Метсульфурон-метил стабилен на воздухе при температуре до 140^{0}С, а также в нейтральных и щелочных водных растворах при 25^{0}С, гидролизуется в кислых растворах.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 2000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 5000 мг/м^3.

Область применения препарата

Метсульфурон-метил рекомендуется к применению в качестве гербицида против однолетних двудольных сорняков на посевах зерновых колосовых культур (пшеница яровая и озимая, ячмень, овес), льне-долгунце.

Гигиенические нормативы:

ДСД - 0,003 мг/кг массы тела

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,005 мг/м^3.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,7 мг/м^3.

ПДК в воде водоемов – 0,006 мг/дм^3.

ОДК в почве – 0,1 мг/кг

ВМДУ в зерне - 0,05 мг/кг

1. Метрологические характеристики метода

Метрологические характеристики метода представлена в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 24				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, %
Вода	0,002	0,002 – 0,02	95,15	2,27	3,31
Почва	0,04	0,04 – 0,4	85,36	3,06	4,46
Зерно пшеницы	0,025	0,025 – 0,25	87,45	3,81	5,55
Солома пшеницы	0,1	0,1 – 1,0	77,37	3,92	5,71
Соломка льна	0,1	0,1 – 1,0	81,17	2,80	4,08

Таблица 2

Полнота извлечения метсульфурон-метила из воды, почвы, зерна и соломы пшеницы, соломки льна (6 повторностей для каждой концентрации)

Среда	Внесено метсульфурон-метила мг/кг ($дм^3$)	Обнаружено метсульфурон-метила мг/кг ($дм^3$)	Полнота извлечения, %
1	2	3	4
Вода	0,002	0,00189 ± 0,00006	94,50
	0,004	0,00384 ± 0,00009	96,00
	0,01	0,00947 ± 0,00019	94,70
	0,02	0,01904 ± 0,00054	95,20
Почва	0,04	0,03324 ± 0,00103	83,10
	0,08	0,06803 ± 0,00259	85,04
	0,2	0,17269 ± 0,00487	86,35
	0,4	0,34782 ± 0,01438	86,96
Зерно пшеницы	0,025	0,02114 ± 0,00094	84,56
	0,05	0,04396 ± 0,00166	87,92
	0,125	0,10839 ± 0,00423	86,71
	0,25	0,22658 ± 0,00841	90,63
Солома пшеницы	0,1	0,07883 ± 0,00451	78,83
	0,2	0,14837 ± 0,00700	74,19
	0,5	0,38290 ± 0,01172	76,58
	1,0	0,79876 ± 0,03823	79,88
Соломка льна	0,1	0,07818 ± 0,00209	78,18
	0,2	0,16493 ± 0,00423	82,47
	0,5	0,40502 ± 0,01117	81,00
	1,0	0,83042 ± 0,02681	83,04

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после экстракции из анализируемой пробы воды смесью органических растворителей,

почвы и растительного материала – смесью метанол-фосфатный буфер (pH 7), очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на концентрирующих патронах Диапак-С16. Экстракт соломы зерновых подвергают дополнительной очистке на концентрирующем патроне Диапак–С.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях определения метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в технологии выращивания зерновых колосовых культур и льна.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостной 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 +/- 0,038 г	ГОСТ 7328
Иономер ЭВ-74	ГОСТ 22261-76
Колбы мерные вместимостью 50, 100 и 1000 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см^3	ГОСТ 29227
Пипетки с одной меткой 2-го класса точности вместимостью 15 см^3	ГОСТ 29169
Пробирки градуированные вместимостью 5 или 10 см^3	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 10, 25, 50, 100, 200, 500 и 1000 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Метсульфурон-метил с содержанием действующего вещества 99,4% (Август, Россия)

Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375
Калий фосфорнокислый однозамещенный (KH_2PO_4), хч	ГОСТ 4198
Кислота орто-фосфорная, хч, 85%	ГОСТ 6552
Кислота уксусная, ледяная, хч	ГОСТ 61
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
Натрий гидроксид (натр едкий), чда	ГОСТ 4328
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166
Натрий фосфорнокислый однозамещенный, 2-водный ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$), чда	ГОСТ 245
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
Этиловый эфир уксусной кислоты, ч	ГОСТ 22300

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Бумажные фильтры "красная лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Вата хлопковая	
Воронки делительные вместимостью 150, 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы плоскодонные вместимостью 200 – 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Концентрирующие патроны Диапак-С16 (0,6 г)	ТУ 4215-002-05451931-94
Концентрирующие патроны Диапак-С (0,6 г)	ТУ 4215-002-05451931-94

Мельница лабораторная электрическая	ТУ 46-22-236-79
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917-74
Сито с диаметром отверстий 1мм	
Стаканы химические, вместимостью 100, 400 и 1000 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм	
Шкаф сушильный	ТУ 64-1-1411-76
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 – 100 $мм^3$	
Шприц медицинский с разъемом Льюера	ГОСТ 22090

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1005-88.

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$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

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, подготовка буферных растворов, подвижных фаз для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографических колонок, установление градуировочной характеристики, подготовка концентрирующих патронов для очистки экстрактов, проверка хроматографического поведения вещества на концентрирующих патронах.

7.1. Подготовка 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 этилацетата

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

7.1.3. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2. Приготовление 1 N раствора гидроксида натрия

В мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 10 г едкого натра, растворяют в 100 – 150 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление растворов орто-фосфорной кислоты

Для приготовления 1 М раствора орто-фосфорной кислоты в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 6,9 $см^3$ орто-фосфорной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

Для приготовления 0,01 М раствора орто-фосфорной кислоты в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 5 $см^3$ 1М раствора орто-фосфорной кислоты, доводят до метки водой, тщательно перемешивают.

Для приготовления 0,005 М раствора орто-фосфорной кислоты в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 5 $см^3$ 1М раствора орто-фосфорной кислоты, доводят до метки водой, тщательно перемешивают.

7.4. Приготовление 0,005% раствора уксусной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 100 – 150 $см^3$ воды, вносят 50 $мм^3$ ледяной уксусной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.5. Приготовление 0,1% раствора уксусной кислоты в этилацетате

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 50 - 70 $см^3$ этилацетата, вносят 0,5 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают.

7.6. Подготовка фосфатного буферного раствора (pH 7)

Навески двузамещенного фосфата натрия ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) массой 0,73 г и двузамещенного фосфата калия (KH_2PO_4) массой 0,38 г помещают в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, растворяют в 150 – 200 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки. Контролируют pH буферного раствора с помощью иономера, доводят значение до pH 7, применяя 1N раствор едкого натра.

7.7. Подготовка фосфатного буферного раствора (pH 10)

Навески двузамещенного фосфата натрия ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) массой 1,423 г и хлористого натрия (NaCl) массой 40 г помещают в химический стакан вместимостью 1000 $см^3$ и растворяют в 400 $см^3$ дистиллированной воды. Контролируют pH буферного раствора с помощью иономера, доводят значение до pH 10, применяя 1N раствор едкого натра.

7.8. Подготовка подвижной фазы № 1 для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 670 $см^3$ 0,01 М ортофосфорной кислоты, 50 $см^3$ метанола, добавляют 280 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.9. Подготовка подвижной фазы № 2 для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 700 $см^3$ 0,01 М ортофосфорной кислоты, добавляют 300 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.10. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой № 1 или № 2 (приготовленной по п. 7.8 или п. 7.9.) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 0,4 $см^3$/мин или 1 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.11 Подготовка смеси растворителей для приготовления стандартных растворов и растворения образцов

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 550 $см^3$ 0,005 М ортофосфорной кислоты, добавляют 450 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.12. Приготовление градуировочных растворов

7.12.1. Исходный раствор метсульфурон-метила для градуировки (концентрация 1 мг/$см^3$) В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1 г метсульфурон-метила, растворяют в 50-70 $см^3$ метанола, доводят метанолом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Растворы № 1-5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

7.12.2. Раствор № 1 метсульфурон-метила для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного стандартного раствора метсульфурон-метила с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.12.1.), разбавляют метанолом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Этот стандартный раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения метсульфурон-метила из исследуемых образцов.

7.12.3. Рабочие растворы № 2 -5 метсульфурон-метила для градуировки (концентрация 0.05 - 0.5 мкг/см^3)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0.5, 1.0, 2.5 и 5.0 см^3 стандартного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.12.2.), доводят до метки смесью растворителей (приготовленной по п. 7.11.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией метсульфурон-метила 0.05, 0.1, 0.25 и 0.5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 3-х дней.

7.13. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации метсульфурон-метила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2 - 5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3.1 или 9.3.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

7.14. Подготовка концентрирующего патрона Диапак-С16 для очистки экстрактов

Патрон Диапак-С16 устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума*, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом Льюера объемом не менее 10 см^3, используемый в качестве емкости для элюента.

Концентрирующий патрон промывают последовательно 10 см^3 метанола, затем 15 см^3 бидистиллированной воды. Процедуру проводят с использованием вакуума, скорость потока растворителей через патрон не должна превышать 5 см^3/мин, при этом нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

*** Примечание:** В отсутствие специального аллонжа, жидкость продавливают через патрон с помощью шприца, скорость продавливания раствора не должна превышать 1-2 капли в сек.

7.15. Проверка хроматографического поведения метсульфурон-метила на концентрирующем патроне Диапак-С16

В круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1 $см^3$ стандартного раствора № 1 метсульфурон-метила (п. 7.12.2), растворитель упаривают досуха при температуре не выше 35^{0}С, остаток растворяют в 10 $см^3$ буферного раствора с pH 10 (п. 7.7) и вносят на концентриующий патрон, подготовленный по п. 7.14. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 1-2 капли в сек. Элюат отбрасывают.

Промывают патрон 10 $см^3$ 0,005% уксусной кислоты (п. 7.4), затем 15 $см^3$ смеси ацетонитрил - 0,005 М фосфорная кислота (15:85, по объему). Высушивают патрон пропусканием воздуха (с использованием вакуума) в течение 5 мин. Метсульфурон-метил элюируют с патрона 10 $см^3$ ацетонитрила, собирая 2-е порции элюата по 5 $см^3$ каждая непосредственно в круглодонные колбы. Растворы в колбах упаривают досуха при температуре не выше 35^{0}С. Остаток в каждой колбе растворяют в 2-х $см^3$ смеси растворителей (приготовленной по п. 7.11) и анализируют на содержание метсульфурон-метила по п. 9.3.1 или 9.3.2. При обнаружении вещества только в первой фракции элюирование метсульфурон-метила с патрона осуществляют 5 $см^3$ ацетонитрила; при наличии его в обеих, объем элюента увеличивают до 10 $см^3$.

7.16. Подготовка концентрирующего патрона Диапак-С для дополнительной очистки экстрактов соломы

Патрон Диапак-С устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума*, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом Льюера объемом не менее 10 $см^3$, используемый в качестве емкости для элюента.

Концентрирующий патрон промывают последовательно 5 $см^3$ этилацетата, затем 5 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (8:2, по объему). Процедуру проводят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин, при этом нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

* **Примечание:** В отсутствии специального аллонжа, жидкость продавливают через патрон с помощью шприца, скорость продавливания раствора не должна превышать 1-2 капли в сек.

7.17. Проверка хроматографического поведения метсульфурон-метила на концентрирующем патроне Диапак-С

В круглодоннуую колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1 $см^3$ стандартного раствора № 1 метсульфурон-метила (п. 7.12.2), растворитель упаривают досуха при температуре не выше 35^{0}С, остаток растворяют в 2 $см^3$ этилацетата, помещают на 30 сек в ультразвуковую баню. Затем в колбу добавляют 8 $см^3$ гексана, смесь тщательно перемешивают и вносят на концентриующий патрон, подготовленный по п. 7.16. Колбу обмывают 5 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (8:2, по объему) и также вносят на патрон. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 1-2 капли в сек. Элюат отбрасывают.

Высушивают патрон под вакуумом в течение 2 мин. Метсульфурон-метил элюируют с патрона 10 $см^3$ 0,1% уксусной кислоты в этилацетате (п. 7.5), собирая 2-е порции элюата по 5 $см^3$ каждая непосредственно в круглодонные колбы. Растворы в колбах упаривают досуха при температуре не выше 35^{0}С. Остаток в каждой колбе растворяют в 2-х $см^3$ смеси растворителей (приготовленной по п. 7.11) и анализируют на содержание метсульфурон-метила по п. 9.3.1 или 9.3.2. При обнаружении вещества только в первой фракции элюирование метсульфурон-метила с патрона осуществляют 5 $см^3$ 0,1% уксусной кислоты в этилацетате; при наличии его в обеих, объем элюента увеличивают до 10 $см^3$.

8. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов" (№ 2051-79 от 21.08.79 г.).

Отобранные пробы воды анализируют в день отбора или хранят при 4^{0}С в течение 3-х дней.

Пробы зерна, соломы и соломки льна подсушивают до стандартной влажности и хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре при комнатной температуре.

Для длительного хранения пробы почвы подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в течение года. Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Непосредственно перед анализом образцы зерна, соломы и соломки льна измельчают на лабораторной мельнице.

9. Выполнение определения

9.1. Вода

100 $см^3$ анализируемого образца воды помещают в коническую колбу вместимостью 250–300 $см^3$, вносят 1,18 г двузамещенного фосфата натрия ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$), перемешивают до полного растворения соли, с помощью 1 N едкого натра доводят pH раствора до 10, осуществляя его контроль по иономеру. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 25 $см^3$ смеси гексан-хлористый метилен (20:80, по объему), интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. После полного разделения фаз нижний органический слой сливают и отбрасывают. Операцию промывки водного раствора смесью гексан-хлористый метилен (20:80) повторяют еще дважды порциями по 15 и 10 $см^3$.

Водную фазу переносят в коническую колбу вместимостью 250-300 $см^3$, подкисляют с помощью 1 М орто-фосфорной кислоты до pH 3, контролируя его значение по иономеру. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 150 – 250 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ смеси гексан-хлористый метилен (65:35, по объему), интенсивно встряхивают воронку в течение 2-х мин. Верхний органический слой собирают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$. Водную фазу вновь переносят в делительную воронку. Операцию экстракции повторяют еще дважды, используя по 20 и 15 $см^3$ смеси гексан-хлористый метилен (65:35, по объему). Объединенную органическую фазу фильтруют через хлопковую вату, помещенную в конусную химическую воронку, в круглодонную колбу и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35^0С. Сухой остаток в колбе растворяют в 4-х $см^3$ смеси растворителей (приготовленной по п. 7.10) и анализируют на содержание метсульфурон-метила по п. 9.3.1 или 9.3.2.

9.2. Почва, зерно, солома, соломка льна

9.2.1. Экстракция

Образец суховоздушной почвы, размолотого зерна массой 10 г, соломы или соломки льна массой 5 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 – 300 $см^3$, вносят 125 $см^3$ смеси метанол-фосфатный буфер, pH 7 (80:20, по объему, п. 7.6), помещают на встряхиватель на 30 мин, затем выдерживают на ультразвуковой бане 3 мин, (при анализе образцов почвы и зерна); образцы соломы и соломки льна встряхивают 1 час, не помещая в ультразвуковую баню.

Раствор фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом. Осадок на фильтре промывают 75 $см^3$ смеси метанол-фосфатный буфер, pH 7 (80:20, по объему). Экстракт и промывку переносят в мерный цилиндр вместимостью 250 $см^3$ с пришлифованной пробкой, перемешивают, измеряют объем раствора, ½ его часть (эквивалентную 5 г почвы и зерна или 2,5 г соломы и соломки льна) переносят в круглодонную колбу. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2, 9.2.3., а также 9.2.4. (для соломы).

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 (~20 $см^3$) при температуре не выше 35^{0}C, внимательно следя за процессом и не допуская переброса жидкости при вспенивании. К водному остатку добавляют 30 $см^3$ фосфатного буферного раствора, pH 10 (п. 7.7), содержимое колбы тщательно перемешивают. Контролируют pH раствора на иономере, доводят его значение до 10 с помощью 1 N едкого натра.

Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ смеси гексан-хлористый метилен (20:80, по объему), интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. После полного разделения фаз нижний органический слой сливают и отбрасывают. Операцию промывки водного раствора смесью гексан-хлористый метилен (20:80) повторяют еще дважды порциями по 20 $см^3$.

Водную фазу переносят в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, подкисляют с помощью 1 М орто-фосфорной кислоты до pH 3, контролируя его

значение по иономеру. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 150 – 250 см^3, добавляют 30 см^3 смеси гексан-хлористый метилен (65:35, по объему), интенсивно встряхивают воронку в течение 2-х мин. Верхний органический слой собирают в мерный цилиндр вместимостью 50 см^3 с пришлифованной пробкой. Водную фазу вновь переносят в делительную воронку. Операцию экстракции повторяют еще дважды, используя по 15 см^3 смеси гексан-хлористый метилен (65:35, по объему). Объединенную органическую фазу в мерном цилиндре тщательно перемешивают, измеряют объем раствора.

При анализе образцов почвы, соломы и соломки льна ½ часть раствора в цилиндре (эквивалентную 2,5 г почвы, 1,25 г соломы или соломки льна) переносят в делительную воронку вместимостью 150 см^3. При анализе проб зерна органическую фазу переносят в делительную воронку полностью.

Затем в делительную воронку добавляют 10 см^3 фосфатного буферного раствора, pH 10 (п. 7.7), интенсивно встряхивают воронку в течение 2-х мин. Нижний водный слой отделяют и подвергают дополнительной очистке по п. 9.2.3.

9.2.3. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Диапак-С16

Водный раствор, полученный по п. 9.2.2., вносят на концентриующий патрон Диапак-С16, подготовленный по п. 7.14. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 1-2 капли в сек. Элюат отбрасывают.

Промывают патрон 10 см^3 0,005% уксусной кислоты (п. 7.4), затем 15 см^3 смеси ацетонитрил - 0,005 М фосфорная кислота (15:85, по объему). Высушивают патрон пропусканием воздуха (с использованием вакуума) в течение 5 мин. Метсульфурон-метил элюируют с патрона 5 см^3 или 10 см^3 (в соответствии с п. 7.15) ацетонитрила, собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35^{0}С. Остаток в колбе, растворяют в 2,5 см^3 (образцы зерна и соломки льна) или в 2-х см^3 (образцы почвы) смеси растворителей (подготовленной по п. 7.11) и анализируют на содержание метсульфурон-метила по п. 9.3.1 или 9.3.2.

Экстракты проб соломы подвергают дополнительной очистке по п. 9.2.4.

9.2.4. Очистка экстракта соломы на концентрирующем патроне Диапак-С

Сухой остаток в колбе, полученный при очистке проб соломы по п. 9.2.3, растворяют в 2 см^3 этилацетата, помещают на 30 сек в ультразвуковую баню. Затем в

колбу добавляют 8 $см^3$ гексана, смесь тщательно перемешивают и вносят на концентриующий патрон Диапак-С, подготовленный по п. 7.16. Колбу обмывают 5 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (8:2, по объему) и также вносят на патрон. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 1-2 капли в сек. Элюат отбрасывают.

Высушивают патрон под вакуумом в течение 2 мин. Метсульфурон-метил элюируют с патрона 5 $см^3$ или 10 $см^3$ (в соответствии с п.7.17) 0,1% уксусной кислоты в этилацетате (п. 7.5), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35^0С. Остаток в колбе растворяют в 2,5 $см^3$ смеси растворителей (приготовленной по п. 7.11) и анализируют на содержание метсульфурон-метила по п. 9.3.1 или 9.3.2.

9.3. Условия хроматографирования

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором Perkin-Elmer (США)

9.3.1. Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: 0,01 М орто-фосфорная кислота-метанола-ацетонитрил (67:5:28, по объему)

Скорость потока элюента: 0,4 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 230 нм

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода метсульфурон-метила: 12,1 - 12,5 мин

9.3.2. Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Zorbax ODS , зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: 0,01 М орто-фосфорная кислота-ацетонитрил (70:30, по объему)

Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 230 нм

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода метсульфурон-метила: 12,7 - 13,0 мин

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор метсульфурон-метила с концентрацией 0,5 мкг/см^3, разбавляют смесью растворителей (приготовленной по п. 7.11).

10. Обработка результатов анализа

Содержание метсульфурон-метила в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(A \times K)\,V}{m}, \text{ где}$$

X - содержание метсульфурон-метила в пробе, мг/кг;

A - концентрация метсульфурон-метила, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m - масса (объем) анализируемого образца, г (см^3).

K – коэффициент пересчета, учитывающий объем экстрактов проб, используемый для анализа, равный для воды - 1, зерна – 2, почвы, соломы и соломки льна – 4.

4. Разработчики.

Юдина Т.В., д.б.н., зав. лаб., Федорова Н.Е., д.б.н., вед. научн. сотр., Волкова В.Н. к.х.н., научн. сотр.

Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (ФНЦГ им.Ф.Ф.Эрисмана)

141000, г. Мытищи Московской обл., ул. Семашко, д. 2, лаборатория аналитических методов контроля.

Телефон: (095) 586-1276

gost.e-ecolog.ru