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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний

Выпуск 3
Часть 6
МУК 4.1.1408—4.1.1411—03

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.23+51.21
О60
О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005.— Вып. 3.—Ч. 6.—52 с.

1. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (акад. РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева (проф. В. А. Калинин, к. хим. н. А. В. Довгилевич); при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов). Разработчики методик указаны в конце каждой из них.

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

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

4. Введены с 30 июня 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

Редакторы Аванесова Л. И., Максакова Е. И.
Технический редактор Климова Г. И.

Подписано в печать 12.05.05

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,25
Заказ 12

Тираж 3000 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отдел реализации, тел. 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2005
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005

Содержание

Определение остаточных количеств десмедифама
в почве, корнеплодах и ботве сахарной, столовой
и кормовой свеклы методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии. МУК 4.1.1408—03 4

Измерение концентраций десмедифама в воздухе
рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест
методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.
МУК 4.1.1409—03 16

Определение остаточных количеств диквата в почве
и клубнях картофеля спектрофотометрическим методом.
МУК 4.1.1410—03 26

Определение остаточных количеств имазапира
в дикорастущих грибах и ягодах методами высокоэффективной
жидкостной и газожидкостной хроматографии.
МУК 4.1.1411—03 39

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра
здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
24 июня 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

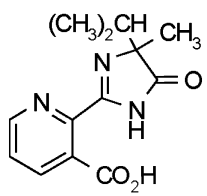
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств имазапира в дикорастущих грибах и ягодах методами высокоэффективной жидкостной и газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1411—03

Настоящие методические указания устанавливают методы высокоэффективной жидкостной и газожидкостной хроматографии для определения в дикорастущих грибах и ягодах массовой концентрации имазапира в диапазоне 0,5—5,0 мг/кг.

Имазапир – действующее вещество препарата АРСЕНАЛ, ВК (250 г/л), фирма производитель БАСФ, Германия. 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолон-2-ил)никотиновая кислота (IUPAC)



Эмпирическая формула: $C_{13}H_{15}N_3O_3$ М. м.: 261,3

Порошок от белого до желто-коричневого цвета со слабым запахом уксусной кислоты. Температура плавления 169—173° С. Давление паров при 60° С: менее 0,013 мПа. Растворимость в органических раство-

рителях при 25° С (г/100 $см^3$): дихлорметан – 8,72; ацетон – 3,39; метанол – 10,5; толуол – 0,18; гексан – 0,00095. Растворимость в воде (г/$дм^3$): 9,74 (15° С); 11,3 (25° С).

Стабилен в водной среде при pH 5 – 9 в темноте. Разрушается в растворе, в кислой среде на солнечном свету. DT_{50} 6 дней при pH 5—9.

Константа диссоциации: pK_1 – 1,9; pK_2 – 3,6; pK_3 – 11.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – 1,3 мг/$дм^3$.

Область применения препарата. Имазапир рекомендуется в качестве системного гербицида сплошного типа действия против однолетних, многолетних однодольных и двудольных сорняков и древесно-кустарниковой растительности.

Гигиенические нормативы.

ПДК в воде водоемов – 0,1 мг/$дм^3$.

ОДК в почве – 0,5 мг/кг.

МДУ в дикорастущих грибах – 4,0 мг/кг.

ягодах – 2,0 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, %
Дикорастущие грибы	0,5	0,5—5,0	84,78	2,65	3,9
Дикорастущие ягоды	0,5	0,5—5,0	76,82	2,05	3,0

* Метрологические параметры приведены для метода ВЭЖХ.

Таблица 2

Полнота извлечения имазапира из дикорастущих грибов и ягод (6 повторностей для каждой концентрации)

Среда	Внесено имазапира мг/кг	Обнаружено имазапира мг/кг	Полнота извлечения, %
Дикорастущие грибы (опята)	0,5	0,4242 ± 0,0158	84,85
	1,0	0,8394 ± 0,0198	83,94
	2,5	2,1301 ±0,0982	85,20
	5,0	4,2559 ± 0,1113	85,12
Дикорастущие ягоды (черника, клюква)	0,5	0,3841 ± 0,0095	76,82
	1,0	0,7636 ± 0,0244	76,36
	2,5	1,9032 ± 0,0419	76,13
	5,0	3,8984 ± 0,1239	77,97

2. Метод измерений

Методика основана на экстракции имазапира из анализируемой пробы смесью ацетон-вода-соляная кислота, очистки экстракта на концентрирующем патроне Диапак-С16 и определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором или газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором после превращения кислоты в соответствующий метиловый эфир.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях определения метод специфичен в присутствии гербицидов контактного (глифосат) и пролонгированного действия (триазин), применяемых по технологии совместно с имазапиром.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле $1,5 \times 10^{-12}$ г/см^3 ГОСТ 26703

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 +/- 0,038 г	ГОСТ 7328
Колбы мерные вместимостью 50, 100, 1 000 и 2 000 $см^3$	ГОСТ 1770
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 $см^3$	ТУ 2.833.105
Пипетки градуированные 2- класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пипетки с одной меткой 2 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 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Имазапир с содержанием действующего вещества 99,4 % (БАСФ, Германия)	
Азот, осч, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, ч	ГОСТ 2603
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326—76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375
Калия гидроксид, хч	ГОСТ 4328
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204
Кислота соляная (хлороводородная), хч	ГОСТ 3118
Лед	
Метиламин гидрохлорид, ч	ТУ 6-09-3755—74
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995

Мочевина, чда	ГОСТ 6691
Натрий азотисто-кислый, хч	ГОСТ 4197
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
Стекловата	
Супелкопорт (0,16 – 0,20 мм) с 3 % OV-17	
Эфир диэтиловый (для наркоза)	Фармакопея СССР

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
Баня водяная	
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Вакуумный эксикатор	ГОСТ 9737
Вата хлопковая	
Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы плоскодонные, вместимостью 100 и 400—500 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 50, 100, 250 и 1000 $см^3$	ГОСТ 9737
Концентрирующие патроны Диапак-С16 (0,6 г)	ТУ 4215-002-05451931—94
Мельница лабораторная электрическая	ТУ 46-22-236—79
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Мешалка магнитная ММ-5	ТУ 25-11.834—80
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	ТУ 25-11-1103—75
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 2 000 $см^3$	ГОСТ 25336

Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм	
Хроматографическая колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм	
Часовые стекла	
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 ГОСТ 12.1005.

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного и газового хроматографов соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкциями по эксплуатации приборов.

5. Требования к квалификации операторов

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5)° С и относительной влажности не более 80 %;

• выполнение измерений на жидкостном и газовом хроматографах проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к приборам.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), получение N-нитрозо-N-метилмочевины, раствора диазометана, приготовление растворов, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографических колонок, установление градуировочных характеристик, 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 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Очистка хлористого метилена

Хлористый метилен промывают последовательно 5 %-ным водным раствором бикарбоната натрия, водой, 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. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины

В отсутствии коммерческого препарата нитрозометилмочевины осуществляют его синтез.

Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 л, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 мл воды и кипятят 3 ч с

обратным холодильником на водяной бане. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры и добавляют в него 110 г нитрита натрия, охлаждают в бане со льдом, содержащим NaCl, до С и медленно при перемешивании вливают в смесь 600 г льда и 60 мл концентрированной серной кислоты, помещенную в стакан вместимостью 2 л, охлаждаемый снаружи смесью льда с поваренной солью. Выпавшие кристаллы нитрозометилмочевины немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отсасывают под вакуумом и промывают на фильтре ледяной водой.

Внимание! Нитрозометилмочевину хранят в темной склянке в холодильнике, т. к. под действием света и тепла она может взорваться.

7.3. Получение раствора диазометана

Диазометан взрывоопасен и очень ядовит. Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В коническую колбу на 100 мл вносят 20 мл 40 %-ного раствора КОН и 50 мл диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2—5° С. В охлажденную смесь порциями при перемешивании на магнитной мешалке или путем встряхивания вносят 5 г нитрозометилмочевины. Реакционную смесь выдерживают на холоду 10 мин. Затем эфирный слой сливают в чистую коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10—15 гранул КОН и колбу оставляют в бане со льдом на 2,5—3 часа для осушения раствора.

Раствор диазометана в эфире годен к употреблению при хранении в холодильнике в течение 1—2 суток. При хранении сосуды с диазометаном нельзя плотно закрывать!

7.4. 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.

7.5. Приготовление растворов ортофосфорной кислоты

Для приготовления 1 М раствора ортофосфорной 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 ортофосфорной кислоты в мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 5 см^3 1М раствора ортофосфорной кислоты, доводят до метки водой, тщательно перемешивают.

7.6. Приготовление растворов соляной кислоты

Для приготовления 1 N раствора соляной кислоты в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 8,3 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

Для приготовления 0,05 N раствора соляной кислоты в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5 см^3 1 N раствора соляной кислоты, доводят до метки водой, тщательно перемешивают.

7.7. Метод ВЭЖХ

7.7.1. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 850 см^3 0,01 М ортофосфорной кислоты, 50 см^3 метанола, добавляют 100 см^3 ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.7.2. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.7.1) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 0,4 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.8. Метод ГЖХ. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (3 % OV-17 на Супелкопорте) засыпают в стеклянную колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, ацетоном и гексаном, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 230° С в течение 16—20 ч.

7.9. Приготовление градуировочных растворов

7.9.1. Исходный раствор имазапира для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г имазапира, растворяют в 50—70 см^3 метанола, доводят метанолом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

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

7.9.2. Серия А. Метод ВЭЖХ

7.9.2.1. Раствор № 1 имазапира для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного стандартного раствора имазапира с концентрацией 100 мкг/см^3

(п. 7.9.1), разбавляют метанолом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

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

7.9.2.2. Рабочие растворы №№ 2—5 имазапира 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. 7.9.2.1), доводят до метки подвижной фазой для ВЭЖХ (приготовленной по п. 7.7.1), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией имазапира 0,05, 0,1, 0,25 и 0,5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 10 дней.

7.9.3. Серия Б. Метод ГЖХ

7.9.3.1. Раствор № 6 метилового эфира имазапира для градуировки (соответствует концентрации имазапира 10 мкг/см^3).

В коническую колбу вместимостью 50 см^3 отбирают с помощью пипетки 2 см^3 стандартного раствора имазапира с концентрацией 100 мкг/см^3 в метаноле (п. 7.9.1), растворитель отдувают потоком теплого воздуха и проводят метилирование, как указано в разделе 9.3, растворяя метиловый эфир в 20 см^3 гексана. Получают раствор с концентрацией 10 мкг/см^3. Раствор хранится в холодильнике в течение 30 дней.

7.9.3.2. Рабочие растворы №№ 7—10 метилового эфира имазапира для градуировки (соответствуют концентрации имазапира 0,1—1,.0 мкг/см^3).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 см^3 стандартного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.9.3.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 7—10 с концентрацией имазапира 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно. Растворы хранятся в холодильнике в течение 20 дней.

7.10. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади или высоты пика (отн. единицы, мм) от концентрации имазапира в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки №№ 2—5 (метод ВЭЖХ) или №№ 7—10.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 (метод ВЭЖХ) или 1 мм^3 (метод ГЖХ) каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4.1 или 9.4.2. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

7.11. 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 по 3 см^3 гексана, хлористого метилена, метанола, бидистиллированной воды и 0,05 N соляной кислоты. 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 прохождения раствора не должна превышать 1—2 капли в с.

7.12. Проверка хроматографического поведения имазапира на концентрирующем патроне Диапак-С16

В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 0,2 см^3 стандартного раствора № 1 имазапира (п. 7.9.2.1), растворитель упаривают досуха при температуре не выше 35° С, остаток растворяют в 1 см^3 бидистиллированной воды и вносят на концентрирующий патрон, подготовленный по п. 7.11. Колбу ополаскивают дважды по 1 см^3 бидистиллированной воды, растворы также вносят на патрон. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 1—2 капли в с. Элюат отбрасывают.

Промывают патрон 3 см^3 бидистиллированной воды, затем 3 см^3 гексана. Гексан продавливают до нижнего края сорбента. Имазапир элюируют с патрона 15 см^3 хлористого метилена, собирая непосредственно в круглодонные колбы 3 порции элюата: первая – 9 см^3, вторая – 3 см^3, третья – 3 см^3. Растворы в колбах упаривают досуха при температуре не выше 35° С. Вносят в колбы по 2—3 см^3 ацетонитрила, вновь упаривают. Сухой остаток подвергают метилированию по п. 9.3 при проведении измерений методом ГЖХ (п. 9.4.2) или растворяют в 2 см^3 подвижной фазы для ВЭЖХ (измерение по п. 9.4.1, ВЭЖХ), центрифу-

гируют (фильтруют через слой стекловаты, помещенный в конусную химическую воронку) и хроматографируют.

При обнаружении вещества только в первой фракции элюирование имазапира с патрона осуществляют 9 см^3 хлористого метилена; при наличии его в двух фракциях, объем элюента увеличивают до 12 см^3; в трех – до 15 см^3.

7.13. Приготовление смеси растворителей для экстракции

В мерную колбу вместимостью 2 000 см^3 помещают 500 см^3 ацетона, вносят 20 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят до метки бидистиллированной водой.

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).

Отобранные пробы дикорастущих грибов и ягод могут храниться в холодильнике при 4° С в течение 5 дней.

Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при –18° С в течение 6 месяцев.

Непосредственно перед анализом образцы грибов и ягод измельчают.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

Образец измельченных грибов или ягод массой 20 г помещают в коническую колбу вместимостью 400—500 см^3, вносят 200 см^3 смеси растворителей для экстракции (приготовленной по п. 7.13), помещают на встряхиватель на 30 мин.

Раствор фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом. Экстракт переносят в мерный цилиндр вместимостью 250 см^3 с пришлифованной пробкой, перемешивают, измеряют объем раствора, 1/100 его часть (около 2 см^3) переносят в круглодонную колбу вместимостью 25 см^3 и упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка (~1 см^3) при температуре не выше 35° С, внимательно следя за процессом и не допуская перебро-

са жидкости при вспенивании. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Диапак-С16

Водный раствор, полученный по п. 9.1, вносят на концентриующий патрон Диапак-С16, подготовленный по п. 7.11. Колбу ополаскивают дважды по 1 $см^3$ бидистиллированной воды, растворы также вносят на патрон. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 1—2 капли в с. Элюат отбрасывают.

Промывают патрон 3 $см^3$ бидистиллированной воды, затем 3 $см^3$ гексана. Гексан продавливают до нижнего края сорбента. Имазапир элюируют с патрона 9-ю, 12-ю или 15-ю $см^3$ (в соответствии с п. 7.12) хлористого метилена, собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35° С. Сухой остаток подвергают метилированию по п. 9.3 при проведении измерений методом ГЖХ (п. 9.4.2) или растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы для ВЭЖХ (измерение по п. 9.4.1, ВЭЖХ), центрифугируют (фильтруют через слой стекловаты, помещенный в конусную химическую воронку) и хроматографируют.

9.3. Метилирование

В колбу с сухим остатком, полученным по п. 9.2, вносят 1,0 $см^3$ раствора диазометана в эфире и выдерживают 30 мин. Растворитель отдувают потоком прохладного воздуха, остаток растворяют в 1 $см^3$ гексана и анализируют по п. 9.4.2.

9.4. Условия хроматографирования

9.4.1. ВЭЖХ

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

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 ортофосфорная кислота-метанола-ацетонитрил (85 : 5 : 10, по объему).

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

Рабочая длина волны: 240 нм.

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Ориентировочное время выхода имазапира: 10,7—11 мин.

Линейный диапазон детектирования: 1—10 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор имазапира с концентрацией 0,5 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ (приготовленной по п. 7.7.1).

9.4.2. ГЖХ

Хроматограф газовый «Цвет-560» с термоионным детектором

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная 3 % OV-17 на Супелкопорте (0,16—0,20 мм).

Рабочая шкала электрометра $32 \cdot 10^9$ ом

Скорость движения ленты самописца 240 мм/час.

Температура термостата колонки – 170° С детектора – 320° С испарителя – 200° С.

Скорость газа-носителя (азота) – 30 ± 2 см^3/мин

водорода – $12,5 \pm 3$ см^3/мин

воздуха – 180 см^3/мин

Объем вводимой пробы – 1 мм^3.

Ориентировочное время удерживания метилового эфира имазапира – 3 мин 5 с.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор метилового эфира с концентрацией имазапира 1 мкг/см^3, разбавляют гексаном.

10. Обработка результатов анализа

Содержание имазапира в пробе рассчитывают по формуле:

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

X – содержание имазапира в пробе, мг/кг;

A – концентрация имазапира, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемого образца, г.

K – коэффициент пересчета, учитывающий объем экстрактов проб, используемый для анализа, равен 100.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335—95. ГСИ «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

12. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волкова В. Н., Волчек С. И., Гарбузова А. А.

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