Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования
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 4.1.1802—4.1.1820—03;
4.1.1822—4.1.1826—03

Выпуск 5

Издание официальное

Москва • 2007

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Главный Государственный санитарный врач
Российской Федерации
Первый заместитель министра здравоохранения
Российской Федерации
_____ Г. Г. Онищенко
18-12 _____ 2003 г.

МУК 4.1. 1810-03
Дата введения - с 1 апреля 2004г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ГАММА-ЦИГАЛОТРИНА В ВОДЕ ВОДОЕМОВ, ПОЧВЕ, ЗЕРНЕ И СОЛОМЕ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР, ЗЕЛЕНОЙ МАССЕ, СЕМЕНАХ И МАСЛЕ РАПСА, КЛУБНЯХ КАРТОФЕЛЯ, ЯБЛОКАХ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

1. Вводная часть.

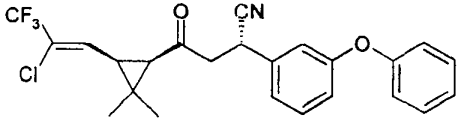
Фирма производитель: Дау Агросаенсес.

Торговое название: Вантекс.

Название действующего вещества по ИСО: гамма-Цигалотрин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (*R*)-α-циано-3-феноксибензил-(*Z*)-(1*S*,3*S*)-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпроп-1-енил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$.

Молекулярная масса: 449,86.

Физическое состояние химического материала – белый порошок.

Давление насыщенного пара $1{,}03 \times 10^{-4}$ mPa при 20°C.

Температура плавления: 55,6°C.

Плотность при 20°C: 1,319 г/мл.

Коэффициент перераспределения октанол/вода: $\log K_{ow}$ = 4,96 (19°С).

Растворимость: растворим в большинстве органических растворителях, >500 г/кг в этилацетате, ацетоне, 0,138 г/мл в метаноле.

Период полураспада в почве – $ДТ_{50}$ = 28 – 37 дней.

Краткая токсикологическая характеристика: гамма-Цигалотрин относится к веществам опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ крысы >50 мг/кг), умеренно опасным по дермальной ($ЛД_{50}$ крысы - 1500 мг/кг) и чрезвычайно опасным по ингаляционной токсичности ($ЛД_{50}$ крысы – 4 часа – 0,028-0,04 мг/л).

В России гигиенические нормативы не установлены.

Область применения препарата: гамма-Цигалотрин – инсектицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов, отличающийся наличием только одного биологически активного изомера. Он эффективно подавляет развитие вредителей из отрядов жесткокрылых, перепончатокрылых, прямокрылых, двукрылых и чешуекрылых (имаго и личинки) в посевах зерновых культур, на плантациях картофеля, технических, ягодных и плодовых культур при норме расхода 5-12,5 г д.в./га. Проходит регистрационные испытания в России и странах СНГ под торговым названием Вантекс, 60 г/л, водная микрокапсулированная суспензия для применения на зерновых культурах, картофеле, на плантациях плодовых культур и пастбищах с нормой расхода препарата от 0,04-0,35 л/га (до 4-х обработок за сезон).

2. Методика определения гамма-Цигалотрина в воде водоемов, почве, клубнях картофеля, яблоках, зерне и соломе зерновых культур, зеленой массе, семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Методика основана на определении гамма-Цигалотрина методом газожидкостной хроматографии с использованием электронозахватного детектора после экстракции из анализируемой пробы органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями и на концентрирующих патронах.

Идентификация проводится по времени удерживания. Количественное определение – методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Метрологическая характеристика метода представлена в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Метрологические параметры, p=0,95, n=20					
Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг (мг/л)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S	Доверительный интервал среднего результата, %±
Вода	0,001	0,001 – 0,01	95,3	1,322	95,3 ± 0,62
Почва	0,025	0,025 – 0,25	78,6	1,164	78,6 ± 0,54
Зерно зерновых	0,05	0,05 - 0,5	81,1	2,230	81,1 ± 1,04
Солома зерновых	0,1	0,1 - 1,0	77,0	1,492	77,0 ± 0,70
Зеленая масса рапса	0,05	0,05 - 0,5	86,7	2,832	86,7 ± 1,33
Семена рапса	0,1	0,1 - 1,0	82,0	2,803	82,0 ± 1,31
Масло рапса	0,1	0,1 - 1,0	91,0	2,208	91,0 ± 1,03
Клубни картофеля	0,005	0,005 – 0,05	82,7	2,062	82,7 ± 0,97
Яблоки	0,01	0,01 - 0,1	85,4	1,857	85,4 ± 0,87

Таблица 2

Доверительный интервал и полнота определения гамма-Цигалотрина в воде водоемов; почве; клубнях картофеля; яблоках; зерне и соломе зерновых культур; зеленой массе, семенах и масле рапса.

Среда	Добавлено гамма-Цигалотрина, мг/кг	Обнаружено гамма-Цигалотрина, мг/кг	Доверительный интервал, ±	Полнота определения, %
1	2	3	4	5
Вода	0,001	0,00095	0,00001	94,8
	0,002	0,00190	0,00002	94,9
	0,004	0,00388	0,00005	97,0
	0,01	0,00945	0,00011	94,5

Продолжение таблицы 2.

1	2	3	4	5
Почва	0,025	0,019	0,0005	77,8
	0,05	0,040	0,0011	79,1
	0,1	0,079	0,0007	78,8
	0,25	0,196	0,0038	78,2
Зерно зерновых	0,05	0,040	0,0014	80,6
	0,1	0,079	0,0024	79,4
	0,25	0,205	0,0074	82,1
	0,5	0,411	0,0087	82,2
Солома зерновых	0,1	0,077	0,0013	77,1
	0,2	0,154	0,0049	77,9
	0,5	0,388	0,0085	77,7
	1,0	0,762	0,0190	76,2
Зеленая масса рапса	0,05	0,043	0,0029	86,1
	0,1	0,087	0,0026	86,5
	0,25	0,221	0,0060	88,2
	0,5	0,429	0,0127	85,9
Семена рапса	0,1	0,079	0,0028	78,7
	0,2	0,164	0,0063	82,0
	0,5	0,421	0,0079	84,1
	1,0	0,832	0,0227	83,2
Масло рапса	0,1	0,091	0,0024	91,2
	0,2	0,182	0,0045	90,9
	0,5	0,449	0,0200	89,8
	1,0	0,923	0,0167	92,3
Клубни картофеля	0,005	0,004	0,0001	83,6
	0,01	0,008	0,0002	82,4
	0,025	0,021	0,0007	83,7
	0,05	0,040	0,0009	80,9
Яблоки	0,01	0,008	0,0002	84,2
	0,02	0,017	0,0003	84,8
	0,05	0,043	0,0017	86,3
	0,1	0,086	0,0015	86,1

2.1.3. Избирательность метода.

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания зерновых, масличных и плодовых культур от вредителей и болезней (хлор- и фосфорорганические пестициды, амиды, тио- и дитиокарбаматы, синтетические пиретроиды).

2.2. Реактивы, материалы, приборы, оборудование.

2.2.1. Реактивы, растворы и материалы.

гамма-Цигалотрин с содержанием д. в. 99,7%, фирма Дау Агросаенсес.

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, о.с.ч., ТУ 6-09-3513-86.

Ацетонитрил, ч., ТУ 6-09-3534-74.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78.

Натрий хлористый, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Натрий хлористый, насыщенный водный раствор.

Патроны концентрирующие Диапак С (0,6 г), фирма БиоХимМак, МГУ, ТУ 4215-002-05451931-94.

Шприц медицинский с разъемом типа Люер, объемом не менее 10 мл.

Фильтры бумажные "красная лента", ТУ 6-09-06-1678-76.

2.2.2. Посуда и оборудование.

Хроматограф газовый HP6890 с электронозахватным детектором (ECD).

Капиллярная кварцевая колонка HP-1 (100% метил силикон), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Алонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами Диапак).

Встряхиватель механический, ТУ 64-1-1081-73 или аналогичный.

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 34104-80Е или аналогичные.

Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г, ГОСТ 19491-74.

Водоструйный насос, ГОСТ 10696-75.

Воронки делительные на 250 и 500 мл, ГОСТ 10054-75.

Воронки для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Испаритель ротационный, вакуумный, ИР-1М, ТУ 25-11-917-74.

Колбы конические, плоскодонные 100 и 250 мл, ГОСТ 10394-72.

Концентраторы грушевидные на 250 и 100 мл, ГОСТ 10394-72.

Колбы мерные на 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц на 10 мкл, ТУ 2.833.106.

Насос вакуумный масляный, тип ВН-461-М.

Пипетки мерные на 1,0; 5,0 мл, ГОСТ 20292-74.

Стаканы химические, стеклянные на 100 мл, ГОСТ 25336-82Е.

Цилиндры мерные на 25, 50 и 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Центрифуга, МРТУ 42-219-69.

Центрифужные банки полипропиленовые с крышками объемом 250 мл, Nalgebe, cat. № 3120-0250.

2.3. 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). Пробы воды и масла хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре $+4^0$С; пробы яблок, зеленой массы рапса, а также клубней картофеля в полиэтиленовой таре - в морозильнике при температуре -18^OС; пробы зерна, семян рапса в бумажных или тканевых мешочках - в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

Пробы соломы зерновых культур и почвы просушивают в затененном месте и хранят в сухом шкафу при комнатной температуре. Перед анализом яблоки и клубни картофеля размораживают и измельчают на терке. Зеленая масса рапса после размораживания измельчается ножницами. Зерно хлебных злаков и семена рапса размалывают на лабораторной мельнице. Почву растирают и просеивают через сито с ячейками диаметром 0,1 мм. Солому нарезают ножницами и измельчают на лабораторной мельнице.

2.4. Подготовка к определению.

2.4.1. Подготовка и кондиционирование колонки для газожидкостной хроматографии.

Новую капиллярную кварцевую колонку НР-1, длиной 30 м или другую аналогичную по характеристикам одним концом подсоединяют к инжектору. Проверяют утечку газов, устанавливают скорость потока газа-носителя (гелий) - 15 см/с. Кондиционируют колонку при температуре термостата 270^0С в течение 6-8 часов. Далее колонку подсоединяют к детектору и выставляют рабочие режимы.

2.4.2. Приготовление стандартных растворов.

Взвешивают 50 мг гамма-Цигалотрина в мерной колбе на 50 мл, растворяют навеску в н-гексане и доводят объем до метки н-гексаном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/мл). Стандартный раствор №1 можно хранить в холодильнике в течение 3 месяцев.

Для калибровки прибора при определение остаточных количеств гамма-Цигалотрина в воде; зеленой массе, семенах и масле рапса, зерне и соломе зерновых культур методом последовательного разбавления готовят стандартные растворы гамма-Цигалотрина с концентрациями: 0,5; 0,25; 0,1 и 0,05 мкг/мл. Хроматографируют по 1 мкл каждого из полученных растворов и строят график зависимости величины сигнала детектора от концентрации гамма-Цигалотрина.

Для калибровки прибора при определение остаточных количеств гамма-Цигалотрина в почве; яблоках и клубнях картофеля методом последовательного разбавления готовят стандартные растворы гамма-Цигалотрина с концентрациями: 0,1; 0,05; 0,02 и 0,01 мкг/мл. Хроматографируют по 1 мкл каждого из полученных растворов и строят график зависимости величины сигнала детектора от концентрации гамма-Цигалотрина.

При постановке и отработке методики используют для внесения в пробы стандартные растворы гамма-Цигалотрина в ацетонитриле.

Для их приготовления взвешивают 50 мг гамма-Цигалотрина в мерной колбе на 50 мл, растворяют навеску в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом (стандартный раствор № 2, концентрация 1 мг/мл). Стандартный раствор № 2 можно хранить в холодильнике в течение 3 месяцев.

Методом последовательного разбавления в ацетонитриле готовят стандартные растворы гамма-Цигалотрина с необходимыми для внесения концентрациями.

2.4.3. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта.

Все процедуры проводят с использованием вакуума.

Патрон Диапак С устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 мл (используется как емкость для элюентов).

Кондиционируют патрон Диапак С 5 мл ацетона, сушат под вакуумом 2 минуты, добавляют 10 мл гексана. Элюат отбрасывают.

2.4.3.1. Проверка хроматографического поведения гамма-Цигалотрина на патроне Диапак С.

1 мл раствора аналитического стандарта гамма-Цигалотрина с концентрацией 0,5 мкг/мл упаривают в концентраторе на ротационном вакуумном испарителе. Сухой остаток разводят в 5 мл н-гексана, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на подготовленный патрон Диапак С (пункт 2.4.3.).

На патрон наносят последовательно три порции по 5 мл смеси гексан-ацетон 10:1, собирают в отдельные концентраторы и упаривают досуха при температуре бани не выше 30^0С. Сухой остаток каждой фракции разводят в 1 мл.

Газохроматографическим методом определяют содержание гамма-Цигалотрина в каждой фракции элюата. Фракции, содержащие гамма-Цигалотрин, объединяют, упаривают досуха, вновь растворяют в 1 мл гексана и вводят в хроматограф 1 мкл пробы.

Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смыва гамма-Цигалотрина с патрона Диапак С и необходимый объем элюирующей смеси.

2.5. Описание определения.

2.5.1. Вода.

Пробу воды объемом 250 мл переносят в делительную воронку объемом 500 мл. Добавляют 30 мл гексана и встряхивают делительную воронку в течение двух минут. После полного разделения слоев, нижний водный слой собирают в плоскодонную колбу, а верхний гексановый слой собирают в концентратор, пропуская через безводный сульфат натрия. Водную фазу возвращают в делительную воронку и повторяют экстракцию еще два раза, используя каждый раз по 30 мл гексана. Объединенную гексановую фракцию упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 30^0С.

Сухой остаток растворяют в 5 мл н-гексана и 1 мкл вводят в хроматограф.

2.5.2. Почва.

2.5.2.1. Экстракция и предварительная очистка. Навеску 10 г почвы помещают в центрифужную полипропиленовую банку и смачивают её 10 мл дистиллированной воды. К навеске прибавляют 50 мл 70% водного раствора ацетонитрила и встряхивают смесь на встряхивателе в течение 1 часа. Затем пробу центрифугируют 10 минут при 2000 об/мин и фильтруют полученный экстракт методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор. Повторяют экстракцию еще три раза, используя по 40, 30, 30 мл 70% водного раствора ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 0,5 часа и центрифугируя по 10 мин. Экстракты объединяют в концентраторе. После завершающей экстракции осадок почвы отбрасывают.

Из объединенного экстракта отбирают аликвоту объёмом 30 мл (1/5 часть) и упаривают ацетонитрил на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 30^0С до водного остатка. **Осторожно! Вспенивание!**

К водному остатку в концентратор добавляют 50 мл дистиллированной воды, тщательно обмывают стенки концентратора и переносят водную фазу в делительную воронку на 250 мл. В концентратор добавляют еще раз 50 мл дистиллированной воды, тщательно обмывают стенки и переносят водную фазу в ту же делительную воронку.

Добавляют к водной фазе 30 мл гексана и интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний водный слой собирают в стакан, а верхний (гексановый) собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и экстрагируют гамма-Цигалотрин ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 мл гексана. Объединённые гексановые экстракты упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25-30°С. Далее проводят очистку пробы от коэкстрактивных веществ на патроне Диапак С.

2.5.2.2. Очистка пробы на патроне Диапак С. Сухой остаток в концентраторе растворяют в 5 мл н-гексана, обмывают стенки концентратора и полученный раствор наносят на подготовленный патрон согласно пункту 2.4.3.

гамма-Цигалотрин элюируют с патрона 10 мл смеси гексан-ацетон 10:1, элюат собирают в концентратор и упаривают досуха при температуре бани не выше 30^0С.

Сухой остаток растворяют в 5 мл н-гексана и 1 мкл вводят в хроматограф.

2.5.3. Зерно зерновых культур.

Навеску 10 г измельчённого зерна помещают в центрифужную полипропиленовую банку, добавляют 50 мл 70% водного раствора ацетонитрила и встряхивают смесь на встряхивателе в течение 60 минут. После, пробу центрифугируют 10 минут при 2000 об/мин и фильтруют полученный экстракт методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 30 мл 70% водного раствора ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 30 минут и центрифугируя по 10 минут. Объединённые экстракты упаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30°С. **Осторожно! Вспенивание!** Возможны выбросы экстракта в приемную колбу испарителя!

Водный остаток переносят в делительную воронку на 250 мл, добавляют в воронку 100 мл дистиллированной воды, 10 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 30 мл гексана, интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний водный слой собирают в стакан, а верхний (гексановый) собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и экстрагируют гамма-Цигалотрин ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 мл гексана. Объединённые гексановые экстракты упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25-30°С. Далее проводят очистку пробы от коэкстрактивных веществ на патроне Диапак С, как указано в пункте 2.5.2.2.

Сухой остаток растворяют в 10 мл н-гексана и 1 мкл вводят в хроматограф.

2.5.4. Солома зерновых культур.

Навеску 5 г измельчённой соломы помещают в центрифужную полипропиленовую банку, добавляют 100 мл 70% водного раствора ацетонитрила и встряхивают смесь на встряхивателе в течение 60 минут. Экстракт фильтруют методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 50 мл 70% водного раствора ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 30 минут. Объединённые экстракты упаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30°С. **Осторожно! Кипит!** Возможны выбросы экстракта в приемную колбу испарителя!

Водный остаток переносят в делительную воронку на 250 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды, ополаскивают стенки концентратора и переносят водную фазу в делительную воронку на 250 мл. Добавляют в воронку 50 мл дистиллированной воды, 5 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 30 мл гексана, интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний, водный слой, собирают в стакан, а верхний (гексановый) собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и экстрагируют гамма-Цигалотрин ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 мл гексана. Объединённые гексановые экстракты упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25-30°С. Далее проводят очистку пробы от коэкстрактивных веществ на патроне Диапак С, как указано в пункте 2.5.2.2.

Сухой остаток растворяют в 10 мл н-гексана и 1 мкл вводят в хроматограф.

2.5.5. Зеленая масса рапса.

Навеску 10 г измельченной зеленой массы помещают в центрифужную полипропиленовую банку, добавляют 50 мл ацетонитрила и встряхивают смесь на встряхивателе в течение 60 минут. Экстракт фильтруют методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 30 мл ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 30 минут. Объединённые экстракты упаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30°С. **Осторожно! Вспенивание!** Возможны выбросы экстракта в приемную колбу испарителя!

Водный остаток переносят в делительную воронку на 250 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды, ополаскивают стенки концентратора и переносят водную фазу в делительную воронку на 250 мл. Добавляют в воронку 50 мл дистиллированной воды, 10 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 30 мл гексана, интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний, водный слой, собирают в стакан, а верхний (гексановый) собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и экстрагируют гамма-Цигалотрин

ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 мл гексана. Объединённые гексановые экстракты упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25-30°С.

Сухой остаток растворяют в 10 мл н-гексана и 1 мкл вводят в хроматограф.

2.5.5. Семена рапса.

Навеску 10 г измельчённых семян помещают в центрифужную полипропиленовую банку. Семена смачивают 10 мл дистиллированной воды. Экстрагируют гамма-Цигалотрин из пробы ацетонитрилом. Для этого к навеске прибавляют 50 мл ацетонитрила и встряхивают смесь на встряхивателе в течение 1 часа.

После, фильтруют полученный экстракт методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор. Повторяют экстракцию еще дважды, используя соответственно 40 мл и 30 мл ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 30 минут.

Из объединенного экстракта аликвоту 60 мл (1/2 часть) упаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30°С. **Осторожно! Вспенивание!** Возможны выбросы экстракта в приемную колбу испарителя!

Водный остаток переносят в делительную воронку на 250 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды, ополаскивают стенки концентратора и переносят водную фазу в делительную воронку на 250 мл. Добавляют в воронку 50 мл дистиллированной воды, 10 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 30 мл гексана, интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин.

После полного разделения слоёв нижний, водный слой, собирают в стакан, а верхний (гексановый) собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и экстрагируют гамма-Цигалотрин ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 мл гексана. Объединённые гексановые экстракты упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25-30°С. Далее проводят очистку пробы от коэкстрактивных веществ на патроне Диапак С, как указано в пункте 2.5.2.2.

Сухой остаток растворяют в 10 мл н-гексана и 1 мкл вводят в хроматограф.

2.5.6. Масло рапса.

Навеску 5 г масла растворяют в 50 мл ацетонитрила и переносят в делительную воронку. Добавляют в делительную воронку 50 мл гексана и встряхивают смесь в течение 2 минут. После полного разделения слоёв, нижний (ацетонитрильный) слой собирают в концентратор. гамма-Цигалотрин экстрагируют из гексана еще два раза, используя для этого каждый раз 50 мл ацетонитрила. Объединенный ацетонитрильный экстракт упаривают до ка-

пель масла в концентраторе на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30°С.

Далее проводят очистку масла от коэкстрактивных веществ на патроне Диапак С, как указано в пункте 2.5.2.2.

Сухой остаток растворяют в 10 мл н-гексана и 1 мкл вводят в хроматограф.

2.5.7. Клубни картофеля.

Навеску 10 г измельченного картофеля помещают в центрифужную полипропиленовую банку, добавляют 50 мл ацетонитрила и встряхивают смесь на встряхивателе в течение 60 минут. Экстракт фильтруют методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 30 мл ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 30 минут. Объединённые экстракты упаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30°С. **Осторожно! Вспенивание!** Возможны выбросы экстракта в приемную колбу испарителя!

Водный остаток переносят в делительную воронку на 250 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды, ополаскивают стенки концентратора и переносят водную фазу в делительную воронку на 250 мл. Добавляют в воронку 50 мл дистиллированной воды и 30 мл гексана, встряхивают (не взбивают) смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний, водный слой, собирают в стакан, а верхний (гексановый) собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и экстрагируют гамма-Цигалотрин ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 мл гексана. Объединённые гексановые экстракты упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25-30°С.

Сухой остаток растворяют в 5 мл н-гексана и 1 мкл вводят в хроматограф.

2.5.8. Яблоки.

Навеску 10 г измельченных яблок помещают в центрифужную полипропиленовую банку, добавляют 50 мл ацетонитрила и встряхивают смесь на встряхивателе в течение 60 минут. Экстракт фильтруют методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 30 мл ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 30 минут. Объединённые экстракты упаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30°С. **Осторожно! Вспенивание!** Возможны выбросы экстракта в приемную колбу испарителя!

Водный остаток переносят в делительную воронку на 250 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды, ополаскивают стенки концентратора и переносят водную фазу в делительную воронку на 250 мл. Добавляют в воронку 50 мл дистиллированной воды, 5 мл насыщенного раствора хлористого натрия и 30 мл гексана, встряхивают смесь в течение 1-2

мин. После разделения слоёв нижний, водный слой, собирают в стакан, а верхний (гексановый) собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и экстрагируют гамма-Цигалотрин ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 мл гексана. Объединённые гексановые экстракты упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25-30°С.

Сухой остаток растворяют в 10 мл н-гексана и 1 мкл вводят в хроматограф.

2.6. Условия хроматографирования и обработка результатов.

2.6.1. Условия хроматографирования.

Хроматограф газовый HP6890 Series GC System, ECD, с детектором электронного захвата, ЭЗД, в модификации с электронным управлением пневматической системы (ЭУПС).

Капиллярная кварцевая колонка HP-1 (метил силоксан), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора - 300°С, поток обдува анода (азот) – 6,0 мл/мин, поток поддува - 60,0 мл/мин.

Температура испарителя - 270°С, режим Split, тип газа гелий, давление 20,0 psi, деление потока 15:1, split поток 13,6 мл/мин.

Программированный нагрев колонки с 240^{0}С (в течение 1 мин) по 2 град/мин до 270^{0}С (в течение 4 мин), поток колонки 0,9 мл/мин, средняя скорость 30 см/сек.

Абсолютное время удерживания гамма-Цигалотрина - 9 мин 74 сек.

Линейность детектирования сохраняется в пределах - 0,01-0,1 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика.

Образцы дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией гамма-Цигалотрина 0,01 мкг/мл соответственно разбавляют.

2.6.1.2. Альтернативные условия хроматографирования.

Хроматограф газовый «Кристалл2000М», с детектором электронного захвата, ЭЗД.

Капиллярная кварцевая колонка HP-5 (5 % фенил – и 95 % метил силоксан), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 320^{0}С, испарителя – 260^{0}С, колонки – 260^{0}С.

Газ 1: тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость 15 см/с, давление 82,58 кПа.

Газ 2 (гелий) – 40 мл/мин: расход 0,5 мл/мин, сброс 1:80.

Газ 3 (азот, поддув детектора) – 40 мл/мин.

Абсолютное время удерживания гамма-Цигалотрина - 9 мин 45 сек.

Линейность детектирования сохраняется в пределах - 0,01-0,1 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика.

Образцы дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией гамма-Цигалотрина 0,01 мкг/мл соответственно разбавляют.

2.6.2. Обработка результатов анализа.

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное Обеспечение химического анализа HP GC ChemStation Rev. A.06.03RUS.

2.6.2.1. Альтернативная обработка результатов.

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «Хроматек Аналитик», версия 1.20.

2.6.2.2. Альтернативная обработка результатов.

Содержание гамма-Цигалотрина рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Sпр \cdot A \cdot V}{100 \cdot Sст \cdot m} \times P$$

где X - содержание гамма-Цигалотрина в пробе, мг/кг;

Sст - высота (площадь) пика стандарта, мВ;

Sпр - высота (площадь) пика образца, мВ;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m - масса анализируемого образца, г;

P - содержание гамма-Цигалотрина в аналитическом стандарте, %.

3. Требования техники безопасности.

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами и сжатыми газами.

4. Разработчики.

Калинин В.А., профессор, канд. с-х. наук; Довгилевич А.В., ст.н.сотр., канд. хим. наук.; Калинина Т.С., ст.н.сотр., канд. с-х. наук; Рыбакова О.И., науч. сотр.

Московская сельскохозяйственная академия имени К.А. Тимирязева. Учебно-научный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов»,

127550, Москва, Тимирязевская ул. 53, стр. 1,

Список литературы:

1. The pesticide manual. Ed. C.D.S.Tomlin. British Crop Protection Council. 1997. PP.696-697.
2. Рекомендации к применению имидазолиноновых гербицидов на посевах зернобобовых культур в России. Научно-техническая информация. ВНИИФ, БАСФ. М.: 2003. 95 с.
3. Список пестицидов и агрохимикатов разрешенных к применению на территории Российской Федерации. 2003 год. Справочное издание. 440 с.
4. Методические указания по определению остаточных количеств имазамокса в почве, воде, зерне и масле сои хроматографическими методами (от 18.12.00). Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, отдел гербологии. 2000 г. М.: ЦИНАО. 2001.

gost.e-ecolog.ru