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

Выпуск 2
Часть 7
МУК 4.1.1236—4.1.1239—03

Издание официальное

Москва • 2006

gost.e-ecolog.ru

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 2
Часть 7
МУК 4.1.1236—4.1.1239—03

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, 2006.—44 с.—Вып. 2.—Ч. 7.

ISBN 5—7508—0598—0

1. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (чл.-корр. 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 16 марта 2003 г.

4. Введены с 1 июля 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

Редакторы М. Ф. Глазкова, Л. С. Кучурова, Е. И. Максакова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 12.04.06

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,0

Тираж 500 экз. Заказ 19
(1-й завод 1—300 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 госсанэпиднадзора Минздрава России
113105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел. 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2006
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006

Содержание

Определение остаточных количеств флуфензина в воде, почве, яблоках, винограде, виноградном и яблочном соках хроматографическими методами: МУК 4.1.1236—03 4

Измерение концентраций хизалофоп-П-этила (хизалофоп-этила) по основному метаболиту хизалофоп-свободной кислоте в воде, почве, ботве и корнеплодах столовой свеклы, корнеплодах моркови, клубнях картофеля, томатах, капусте, луке-репке, семенах, соломке и масле льна методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1237—03 14

Определение остаточных количеств бета-цифлутрина в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур, капусте, клубнях картофеля зеленой массе растений, семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1238—03 29

Определение остаточных количеств зета-циперметрина в горчичном масле методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1239—03 40

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения – 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций хизалофоп-П-этила (хизалофоп-этила) по основному метаболиту хизалофоп-свободной кислоте в воде, почве, ботве и корнеплодах столовой свеклы, корнеплодах моркови, клубнях картофеля, томатах, капусте, луке-репке, семенах, соломке и масле льна методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1237—03

1. Вводная часть

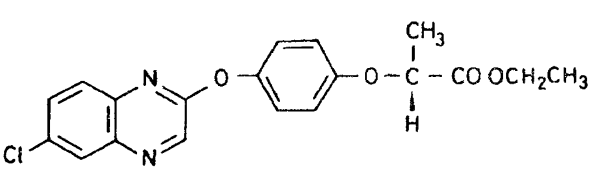
Фирма-производитель: НИССАН КЭМИКАЛ ИНДАСТРИДЗ (Япония).

Торговое название: ТАРГА-супер, ТАРГА.

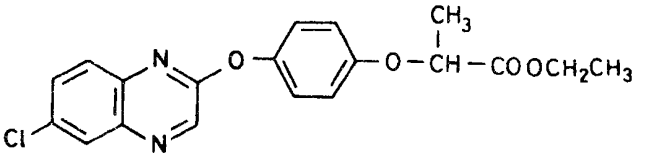
Действующие вещества: Хизалофоп-П-этил (ISO), Хизалофоп-этил.

(R)-2-[4-[(6-хлоро-2-хиноксали-нил)окси]феноксиj пропановой кислоты этиловый эфир, (RS)-2-[4-[(6-хлоро-2-хиноксали-нил)окси]феноксиj пропановой кислоты этиловый эфир (IUPAC)

Хизалофоп-П-этил



Хизалофоп-этил



Эмпирическая формула: $C_{19}H_{17}ClN_2O_4$.

Молекулярная масса: 373,8.

Хизалофоп-П-этил – биологически активный (R)-энантиомер хизалофоп-этила.

Химически чистый хизалофоп-П-этил – бесцветное или светло-коричневое кристаллическое вещество.

Температура плавления: 76—77 °С.

Давление паров при 20 °С: 0,011 мПа.

Температура кипения: 220 °С при 27 Па.

Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/дм^3): ацетон – 650; этанол – 22; гексан – 5; ксилол –360. Растворимость в воде – 0,4 мг/ дм^3.

Химически чистый хизалофоп-этил – бесцветное кристаллическое вещество.

Температура плавления: 91,7—92,1 °С.

Давление паров при 20 °С: 0,04 мПа.

Температура кипения: 220 °С при 27 Па.

Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/дм^3): ацетон – 290; этанол – 9; гексан – 2,6; ксилол – 120. Растворимость в воде – 0,3 мг/ дм^3.

Хизалофоп-этил и хизалофоп-П-этил устойчивы к действию света. Разлагаются до кислоты под действием разбавленных кислот и щелочей.

Гигиенические нормативы хизалофоп-П-этила:

ПДК в воде водоемов	– 0,0001 мг/дм^3
ОДК в почве	– 0,8 мг/кг.
МДУ в продукции:	
свекла столовая	– 0,01 мг/кг;
ВМДУ картофель, томаты	– 0,05 мг/кг;
ВМДУ капуста, морковь, лук	– 0,05 мг/кг.

Область применения препарата. Гербицид для борьбы с одно- и многолетними злаковыми растениями при возделывании сахарной и столовой свеклы, бахчевых, картофеля, моркови, лука (кроме лука на перо), капусты, плодовых, масличных культур в послевсходовый период.

2. Методика измерения концентраций хизалофоп-П-этила (хизалофоп-этила) в воде, почве, ботве и корнеплодах столовой свеклы, корнеплодах моркови, клубнях картофеля, луке-репке, томатах, капусте, семенах, соломке и масле льна методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана на определении хизалофоп-этила (при применении гербицида «Тарга») и хизалофоп-П-этила (при применении гербицида «Тарга Супер») с помощью газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов после извлечения хизалофоп-этила и его основного метаболита хизалофоп-свободной кислоты из проб растворителями, щелочного гидролиза экстрактов, метилировании диазометаном, очистка экстрактов на колонке с флорисилом и концентрирования.

Определение содержания в воде только этилового эфира хизалофоп-свободной кислоты осуществляется с помощью газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов после извлечения хизалофоп-этила из проб смесью растворителей и концентрирования.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых для борьбы с сорной растительностью, защиты овощных и масличных культур от вредителей и болезней (хлор- и фосфорорганические пестициды, амиды, тио- и дитиокарбаматы, синтетические пиретроиды). Метод не позволяет разделить (*R*) и (*S*) энантиомеры хизалофоп-этила. Определяется их суммарное содержание.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 1—2.

Таблица 1

Метрологическая характеристика методики измерения концентраций хизалофоп-этила по хизалофоп-свободной кислоте

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг ($дм^3$)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг ($дм^3$)	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S, %,	Доверительный интервал среднего при $n = 5$ и $p = 0,95$, %
Вода	0,0001	0,0001—0,002	77	10,6	9,3
Почва	0,2	0,2—2,0	78	8,9	7,8
Свекла столовая (корнеплоды)	0,005	0,005—0,2	76	11,2	9,8
Свекла столовая (ботва)	0,01	0,01—0,2	71	12,3	10,8
Морковь	0,01	0,01—0,2	81	9,9	8,7
Лук-репка	0,01	0,01—0,2	74	16,5	14,5
Картофель	0,01	0,01—0,2	76	13,1	11,5
Томаты	0,01	0,01—0,2	82	8,5	7,5
Капуста	0,003	0,003—0,1	79	10,4	9,1
Семена льна	0,01	0,01—0,2	72	13,3	11,7
Соломка льна	0,05	0,05—0,5	73	13,4	11,8
Льняное масло	0,01	0,01—0,2	72	12,7	11,1

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 0,25 нг.
Граница суммарной погрешности измерения – 14 %.

Таблица 2

Метрологическая характеристика методики измерения концентраций в воде хизалофоп-этила (по этиловому эфиру)

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг ($дм^3$)	Диапазон определяемых концентраций, мг/($дм^3$)	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S, %,	Доверительный интервал среднего при $n = 5$ и $p = 0,95$, %
Вода	0,0001	0,0001—0,002	95	2,5	2,0

Предел обнаружения в минимально хроматографируемом объеме– 0,25 нг.
Граница суммарной погрешности измерения – 10 %.

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Хизалофоп-П-этил, хизалофоп-*П*-метил, хизалофоп-П-свободная кислота (или хизалофоп-этил, хизалофоп-метил, хизалофоп-свободная кислота) с содержанием д.в. 99,0 %, (Ниссан Кэмикал Индастридз, Япония)	
Азот газообразный высокой чистоты	ТУ 6-16-40-14—88
Ацетон, хч	ТУ 6-09-3513—82
Ацетонитрил, ч	ТУ 6-09-3534—74
Бумага фильтровальная	ТУ 6-091678—86
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Газовая смесь аргон–метан 95 : 5 по объему	ТУ 51-180—83
Гексан, ч	ТУ 6-09-3513—82
Гидроокись калия, хч	ГОСТ 1439—78
Гидроокись натрия, хч	ГОСТ 4328—77
Диэтиловый эфир, ч	ГОСТ 6262—79
Натрий серно-кислый, безводный, чда, свежепрокаленный	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, ч	ГОСТ 4233—77
Неподвижная жидкая фаза OV-17, Супелко Инк, США	
Неподвижная жидкая фаза PS-400, Alltech Associates, Inc., США	
Неподвижная жидкая фаза SE-30, Супелко Инк, США	
N-нитрозо-метилмочевина	ТУ 6-09-11-1643—82
Раствор диазометана в эфире	
Соляная кислота, хч	ГОСТ 3118—77
Супелкосил (60—100 меш), Супелко Инк, США	
Ледяная уксусная кислота, хч	ГОСТ 61—75
Флорисил (100—120 меш), Мерк, Германия	
Хромосорб 750 зернением 100—120 меш, Serva, Германия	
Этанол, осч	ТУ 6-09-4512—77

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором	
Хроматографические колонки стеклянные, длиной 1 м и внутренним диаметром 4 мм, длиной 2 м и внутренним диаметром 2 мм	
Аппарат для встряхивания	ТУ 6-921-1084—73
Баня водяная	ТУ 64-1-2850—76
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 34104—80
Весы технические ВЛКТ-500 или аналогичные	ГОСТ 24104—80

Воронки химические, конусные, диаметром 11 см	ГОСТ 25336—82
Воронки делительные на 100, 500, 2 000 мл	ГОСТ 8613—75
Испаритель вакуумный ротационный ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11917—74
Колбы круглодонные со шлифом, вместимостью 50, 100, 250 и 500 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные со шлифом, вместимостью 250, 500, 1 000 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы мерные, вместимостью 25, 50, 100 и 1 000 мл	ГОСТ 1770—74
Мельница (кофемолка)	
Микропипетки	ГОСТ 20292—74
Микрошприц МШ-10, МШ-10М	ТУ 2-833-106
Насос стеклянный вакуумный водоструйный	ГОСТ 10696—75
Палочки стеклянные	ГОСТ 25336—82
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5, 10 мл	ГОСТ 22292—74
Стаканы химические	ГОСТ 25336—82Е
Хроматографические стеклянные колонки, длиной 350 мм и внутренним диаметром 12 мм	
Цилиндры мерные, вместимостью 10, 50, 100, 500 и 1 000 мл	ГОСТ 1774—74

2.4. Отбор и подготовка проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051–79 от 21.08.79).

Для длительного хранения пробы замораживаются и хранятся при температуре –18 °С.

Перед анализом пробы почвы подсушивают при комнатной температуре и при отсутствии прямого солнечного света. Сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Корнеплоды, клубни картофеля и томаты, не размораживая, измельчают на терке, зеленую массу растений – ножницами.

Семена льна доводят до стандартной влажности при комнатной температуре в отсутствии прямого солнечного света и измельчают на мельнице.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонок для газожидкостной хроматографии

Готовую насадку (5 % PS-400 или 2,5 % OV17+1,5 % SE-30 на хромосорбе 750) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуу-

мом, колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и выдерживают в потоке азота при температуре 260 °С в течение 10—12 ч.

2.5.2. Подготовка растворителей

Растворители, используемые для анализа, специальной подготовки не требуют.

Рекомендуется проверить чистоту применяемых растворителей. Для этого 100 мл растворителя испаряют при помощи вакуумного ротационного испарителя при температуре 40 °С досуха, обмывают стенки колбы 2 мл растворителя и хроматографируют полученный раствор. При обнаружении примесей, которые могут мешать определению, растворители очищают общепринятыми методами.

2.5.3. Приготовление растворов

0,2 М раствор гидроокиси натрия. Взвешивают 8 г NaOH, переносят в мерную колбу на 1 л. Растворяют в 200 мл дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки водой.

6 М раствор соляной кислоты. В мерную колбу на 1 л наливают 530 мл концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Насыщенный раствор хлористого натрия. В плоскодонную колбу на 2 л помещают навеску 600 г NaCl, наливают 1,5 л дистиллированной воды и оставляют стоять 24 ч. Раствор фильтруют через фильтр «белая лента».

50 %-ный раствор гидроокиси калия. Навеску 50 г КОН помещают в плоскодонную колбу на 100 мл и растворяют в 50 мл дистиллированной воды.

Раствор ацетон–вода в соотношении 8 : 2. В плоскодонную колбу на 1 л последовательно наливают 800 мл ацетона и 200 мл дистиллированной воды.

Раствор гексан–ацетон в соотношении 9 : 1. В плоскодонную колбу на 1 л последовательно наливают 900 мл гексана и 100 мл ацетона.

Раствор гексан–диэтиловый эфир в соотношении 8 : 2. В плоскодонную колбу на 1 л последовательно наливают 800 мл гексана и 200 мл диэтилового эфира.

2.5.4. Приготовление раствора диазометана в эфире

В круглодонную колбу на 100 мл помещают 15 мл 50 %-ного водного раствора едкого кали и 15 мл диэтилового эфира. Смесь охлаждают до 5 °С, затем при взбалтывании прибавляют 5 г нитрозометилмочевины. Колбу присоединяют к холодильнику, нижний конец которого снабжен аллонжем с отводом, проходящим через резиновую пробку и погруженным в слой эфира (40 мл) на дне приемника. Приемник охлаждают смесью льда и соли.

Реакционную колбу погружают в водяную баню, нагревают до 30 °С. Отгонку прекращают, как только перестают идти пузырьки газа через слой эфира в приемнике.

2.5.5. Приготовление стандартных растворов

Взвешивают 100 мг аналитического стандарта хизалофоп-*П*-этила, переносят в мерную колбу объемом 100 мл, доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 1).

Взвешивают 100 мг аналитического стандарта хизалофоп-*П*-свободной кислоты, переносят в мерную колбу объемом 100 мл, доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 2).

Взвешивают 100 мг аналитического стандарта хизалофоп-*П*-метила, переносят в мерную колбу объемом 100 мл, доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 3).

Концентрация растворов 1 мг/мл.

Методом последовательного разбавления стандартных растворов № 1, № 2 и № 3 ацетоном готовят рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 мкг/мл, которые используются при определении значений степени извлечения и построения калибровочных графиков.

Допускается приготовление рабочих стандартных растворов хизалофоп-метила для построения калибровочного графика проводить метилированием хизалофоп-свободной кислоты. Для этого 1 мл стандартного раствора № 2 помещают в круглодонную колбу на 100 мл, испаряют при помощи вакуумного ротационного испарителя при температуре не выше 40 °С досуха и проводят метилирование хизалофоп-свободной кислоты согласно п. 2.6.3. Из полученного метилового эфира методом последовательного разбавления в ацетоне готовят рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 мкг/мл.

Основные и рабочие стандартные растворы устойчивы при хранении в холодильнике при температуре 4 °С в течение месяца.

2.5.6. Подготовка флорисила (супелкосила) и хроматографических колонок для очистки экстрактов

Флорисил (супелкосил) прокаливают в муфельной печи при температуре 350—400 °С в течение не менее 16 ч. Остужают в эксикаторе. Сорбент помещают в плоскодонную колбу, добавляют 3 % дистиллированной воды (по весу) и встряхивают содержимое колбы на механическом встряхивателе в течение 2 ч. Оставляют стоять на 48 ч, периодически встряхивая содержимое колбы (2 раза в сутки по 30 мин).

В нижнюю часть колонки для очистки экстрактов помещают тампон из стекловаты. Заполняют колонку на ¼ гексаном. Навеску флорисила или супелкосила (7 г) смешивают в химическом стакане с 15—

20 мл гексана. Заполняют колонку суспензией флорисила (супелкосила) в гексане. Дополнительно в верхнюю часть колонки над сорбентом помещают слой безводного сульфата натрия (1—1,5 г). Уровень растворителя над слоем сульфата натрия должен составлять 10—15 мм. Промывают колонку 30 мл гексана.

Для каждой приготовленной партии флорисила (супелкосила) проверяют объем удерживания хизалофоп-метила на хроматографической колонке.

2.5.7. Определение объема удерживания хизалофоп-метила (хизалофоп-этила) на хроматографической колонке

Уровень растворителя в хроматографической колонке с флорисилом понижают почти до верхнего слоя сорбента. При помощи стеклянной или автоматической пипетки вносят 1 мл раствора хизалофоп-метила (хизалофоп-этила) концентрацией 10 мкг/мл в смеси гексан–ацетон в соотношении 9 : 1. Дают раствору впитаться, приоткрывая кран колонки и осторожно сливая растворитель, так чтобы слой растворителя над верхним краем сорбента составлял ~ 0,5 см. Промывают пробу 30 мл гексана. Гексан отбрасывают. Элюируют хизалофоп-метил (хизалофоп-этил) из колонки смесью гексан–ацетон в соотношении 9 : 1 со скоростью 2 мл/мин. Отбирают фракции объемом 10 мл в мерные цилиндры на 10 мл. Всего отбирают 4—5 фракций. Из цилиндров растворы переливают в круглодонные колбы на 50 мл (каждую фракцию помещают в отдельную колбу). Каждый цилиндр ополаскивают 1—2 мл ацетона, который также вносят в соответствующую колбу. Выпаривают растворитель досуха, сухой остаток растворяют в 1 мл ацетона, тщательно обмывая стенки колб, и хроматографируют. Суммарный объем первых фракций, в которых не обнаружен хизалофоп-метил (хизалофоп-этил), представляет собой объем растворителя, который необходимо отбросить при элюировании хизалофоп-метила (хизалофоп-этила) из колонки при очистке проб (V_1). Суммарный объем фракций, в которых обнаружен хизалофоп-метил, представляет собой объем растворителя, который необходим для элюирования хизалофоп-метила (хизалофоп-этила) из колонки (V_2).

2.5.8. Построение калибровочного графика

Рабочие стандартные растворы хизалофоп-метила (хизалофоп-этила) с концентрацией 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 мкг/мл хроматографируют. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений для каждой концентрации. Находят среднее значение высоты (площади) пика.

Строят градуировочный график зависимости высоты в мм (мв) или площади в $мм^2$ (мв · с) хроматографического пика от концентрации хизалофоп-метила (хизалофоп-этила) в растворе, мкг/мл.

2.5.9. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения производится в соответствии с требованиями стандартов и технической документации.

2.6. Описание измерения

2.6.1. Экстракция

2.6.1.1. Вода (суммарное содержание хизалофоп-этила и хизалофоп-свободной кислоты).

В плоскодонную колбу на 2 000 мл помещают 1 000 мл анализируемой воды, растворяют в ней навеску 100 г хлористого натрия, добавляют 15 мл 6 М соляной кислоты и 100 мл смеси гексан–диэтиловый эфир (8 : 2, по объему). Экстрагируют раствор, встряхивая колбу в течение 5 мин на электромеханическом встряхивателе. Содержимое колбы переносят в делительную воронку на 2 000 мл. После полного разделения слоев водную фракцию для последующей экстракции собирают в колбу, а слой растворителя сливают в концентратор на 250 мл, фильтруя через фильтр «белая лента» со слоем безводного сульфата натрия. Повторяют экстракцию еще раз, используя 100 мл смеси гексан–диэтиловый эфир. Фильтр с сульфатом натрия промывают 25 мл смеси гексан–диэтиловый эфир. После второй экстракции воду отбрасывают, объединенный экстракт упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Далее проводят щелочной гидролиз пробы по п. 2.6.2.

2.6.1.2. Вода (содержание исключительно хизалофоп-этила).

В плоскодонную колбу на 2 000 мл помещают 1 000 мл анализируемой воды, растворяют в ней навеску 100 г хлористого натрия и добавляют 100 мл смеси гексан–диэтиловый эфир (8 : 2 по объему). Экстрагируют раствор, встряхивая колбу в течение 5 мин на электромеханическом встряхивателе. Содержимое колбы переносят в делительную воронку на 2 000 мл. После полного разделения слоев водную фракцию для последующей экстракции собирают в колбу, а слой растворителя сливают в концентратор на 250 мл, фильтруя через фильтр «белая лента» со слоем безводного сульфата натрия. Повторяют экстракцию еще раз, используя 100 мл смеси гексан–диэтиловый эфир. Фильтр с сульфатом натрия промывают 25 мл смеси гексан–диэтиловый эфир. После второй экстракции воду отбрасывают, объединенный экстракт упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Экстракт растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют.

При наличии в пробах мешающих определению пиков проводят очистку экстракта на колонке с флорисилом по п. 2.6.4.

2.6.1.3. Почва, ботва свеклы, корнеплоды свеклы и моркови, клубни картофеля, лук-репка, капуста, томаты.

Навеску почвы (10 г) или 25—50 г измельченной пробы растительного материала помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют в нее 100 мл смеси ацетон–вода в соотношении 8 : 2 по объему и 7 мл 6 М соляной кислоты. Колбу со смесью встряхивают на механическом встряхивателе в течение 60 мин. Содержимое колбы фильтруют в стакан методом декантации через фильтр «белая лента». Экстракцию повторяют при тех же условиях. Осадок на фильтре промывают 25 мл смеси ацетон–вода.

К объединенному экстракту добавляют 150 мл насыщенного раствора хлористого натрия и помещают в делительную воронку на 1 л. Стакан ополаскивают 100 мл гексана и переливают его в делительную воронку. Воронку встряхивают 2 мин, дают разделиться слоям. В случае образования устойчивой эмульсии на границе раздела фаз для улучшения разделения добавляют 3—5 мл этанола. После полного разделения водный слой для последующей экстракции собирают в химический стакан на 0,5 л, а слой растворителя сливают в колбу на 500 мл, фильтруя через фильтр «белая лента» со слоем безводного сульфата натрия. Затем водную фракцию возвращают в делительную воронку. Повторяют экстракцию еще раз, используя 100 мл гексана. Фильтр с сульфатом натрия промывают 25 мл смеси гексан–ацетон в соотношении 9 : 1. После второй экстракции воду отбрасывают, объединенный экстракт упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 50 °С.

Растворяют сухой остаток в 50 мл ацетонитрила. Раствор переносят в делительную воронку объемом 100 мл. Приливают 30 мл гексана и экстрагируют коэкстрактивные вещества, встряхивая воронку 2 мин. После полного разделения слоев ацетонитрильную фазу собирают в круглодонную колбу на 100 мл. Гексан отбрасывают. Операцию повторяют еще раз. Ацетонитрил выпаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 50 °С. Далее проводят щелочной гидролиз пробы по п. 2.6.2.

2.6.1.4. Семена и соломка льна.

Навеску семян (25 г) или соломки льна (10 г) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют в нее 100 мл ацетонитрила. Колбу с пробой встряхивают на механическом встряхивателе в течение 30 мин. Содержимое колбы фильтруют в стакан методом декантации через фильтр «белая лента». Экстракцию повторяют при тех же условиях. Осадок на фильтре промывают 25 мл ацетонитрила. Объединенный ацетонитрильный экстракт экстрагируют трижды по 30 мл гексаном, предварительно насыщенным ацетонитрилом. Гексан отбрасывают. Ацетонитрил выпаривают досуха на вакуумном ротационном испарите-

ле при температуре бани не выше 50 °С. Далее проводят щелочной гидролиз пробы по п. 2.6.2.

2.6.1.5. Льняное масло.

Навеску льняного масла (25 г) помещают в плоскодонную колбу на 250 мл, приливают 150 мл ацетонитрила. Колбу с пробой встряхивают на механическом встряхивателе в течение 30 мин и помещают в холодильник с температурой от – 5 до –10 °С на 2 ч. Охлажденный ацетонитрильный слой декантируют в круглодонную колбу на 250 мл, фильтруя через фильтр «синяя лента». Фильтр промывают 25 мл ацетонитрила.

Ацетонитрильный экстракт помещают в делительную воронку на 250 мл и экстрагируют трижды по 30 мл гексана, предварительно насыщенного ацетонитрилом. Гексан отбрасывают. Ацетонитрил упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 50 °С. Далее проводят щелочной гидролиз пробы по п. 2.6.2.

2.6.2. Щелочной гидролиз проб

Сухой остаток растворяют в 2 мл ацетона, добавляют 5 мл этанола и 30 мл охлажденного до 4 °С 0,2 н раствора гидроокиси натрия. Помещают колбу на 1 ч в холодильник. К раствору добавляют 50 мл дистиллированной воды, 30 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 5 мл 6 н соляной кислоты. В колбу добавляют 70 мл смеси гексан–диэтиловый эфир (8 : 2, по объему) и встряхивают в течение 5 мин. Содержимое колбы переливают в делительную воронку объемом 250 мл. После полного разделения водный слой для последующей экстракции сливают в колбу, а слой растворителя собирают в круглодонную колбу на 250 мл, фильтруя через фильтр «белая лента» со слоем безводного сульфата натрия. Повторяют экстракцию еще раз. Фильтр с сульфатом натрия промывают 25 мл смеси гексан–диэтиловый эфир в соотношении 8 : 2. После второй экстракции водную фазу отбрасывают, объединенный экстракт упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Далее проводят метилирование пробы по п. 2.6.3.

2.6.3. Метилирование

Способ I. Растворяют сухой остаток в 2—4 мл раствора диазометана в эфире, закрывают колбу пластмассовой пробкой (неплотно) и оставляют на 1 час при комнатной температуре. Эфир выпаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 30 °С.

Способ II. Растворяют сухой остаток в 1 мл ацетона, добавляют 1 каплю ледяной уксусной кислоты, 15 мл раствора диазометана в эфире, закрывают колбу пластмассовой пробкой и оставляют на ночь при комнатной температуре. Растворитель выпаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 30 °С.

Способ II рекомендуется использовать при анализах культур и растительного масла с высоким содержанием свободных органических кислот, когда при использовании 1-ого способа в контрольных анализах получается низкая полнота определения хизалофоп-этила.

Далее проводят очистку пробы на колонке с флорисилом по п. 2.6.4.

2.6.4. Очистка на колонке с флорисилом (супелкосилом)

Сухой остаток растворяют в 2 мл смеси гексан–ацетон в соотношении 9 : 1. Перед внесением пробы уровень растворителя в колонке понижают почти до верхнего края сорбента. Пипеткой количественно вносят анализируемую пробу в колонку и дают ей впитаться. Промывают пробу 30 мл гексана. Гексан отбрасывают. Элюируют хизалофоп-метил 30 мл смеси гексан–ацетон в соотношении 9 : 1. Первые 10 мл элюата отбрасывают, а последующие 20 мл собирают в круглодонную колбу на 50 мл. Растворитель выпаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Экстракт растворяют в 1 мл ацетона (экстракт почвы в 4 мл) и хроматографируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с чувствительностью по линдану 1 пг и менее (HP-5710, HP-5840, Цвет серии 500 или аналогичные).

2.7.1. Вариант Iа

Носитель – хромосорб 750 (100—120 меш).

Неподвижная фаза – 5 % PS-400.

Колонка стеклянная, длиной 1 м и внутренним диаметром 4 мм.

Газ-носитель – смесь аргон–метан в соотношении 95 : 5 или азот высокой чистоты.

Скорость потока – 60 $см^3$/мин.

Температура:

термостата испарителя – 280 °С;

термостата детектора – 280 °С.

Температура термостата колонки, °С	Время удерживания, мин	
	хизалофоп-метила	хизалофоп-этила[1]
250	12,5 ± 0,5	14,3 ± 0,5
270	5,6 ± 0,3	7,1 ± 0,3
[1] при определении содержания в воде.		

Скорость движения ленты самописца (интегратора) 0,1 см/мин.

Линейный динамический диапазон детектирования 0,5–-20 нг.

2.7.2. Вариант Iб

Носитель – хромосорб 750 (100—120 меш).

Неподвижная фаза – 5 % PS-400.

Колонка стеклянная, длиной 2 м и внутренним диаметром 2 мм.

Газ-носитель – смесь аргон–метан в соотношении 95 : 5 или азот высокой чистоты.

Скорость потока – 50 $см^3$/мин.

Температура:

термостата испарителя – 260 °С,

термостата детектора – 260 °С.

Температура термостата колонки, °С	Время удерживания, мин	
	хизалофоп-метила	хизалофоп-этила [1]
240	11,0 ± 0,5	12,7 ± 0,5
250	7,2 ± 0,3	8,5 ± 0,3
[1] при определении содержания в воде.		

Скорость движения ленты самописца (интегратора) – 0,1 см/мин.

Линейный динамический диапазон детектирования – 0,5—20 нг.

2.7.3. Альтернативный вариант

Носитель – хромосорб 750 (100—120 меш).

Неподвижная фаза – 1,5 % SE-30 + 2,5 % OV-17.

Колонка стеклянная, длиной 2 м и внутренним диаметром 2 мм.

Газ-носитель – смесь аргон–метан в соотношении 95 : 5 или азот высокой чистоты.

Скорость потока – 40 $см^3$/мин.

Температура:

термостата колонок – 265 °С;

термостата испарителя – 270 °С;

термостата детектора – 300 °С.

Время удерживания хизалофоп-П-метила (хизалофоп-метила) 6,1 ± 0,3 мин.

Линейный динамический диапазон детектирования 0,5—20 нг.

Вводимый в хроматограф объем пробы 2—5 мкл.

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

Образцы, дающие пики большие чем стандартный раствор с концентрациями хизалофоп-П-метила (хизалофоп-метила) 10 мкг/мл, разбавляют.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание хизалофоп-этила в пробах (X_i) вычисляют по формуле:

$$X_1 = 1{,}04 \cdot \frac{C_{мэ} \cdot S_1 \cdot V_1 \cdot V_3}{S_2 \cdot V_2 \cdot A}$$, где

$C_{мэ}$ – концентрация стандартного раствора хизалофоп-метила, мкг/мл;

V_1 – объем анализируемой пробы, мл;

V_2 – объем раствора анализируемой пробы, вводимой в хроматограф, мкл;

V_3 – объем стандартного раствора, вводимого в хроматограф, мкл;

A – масса пробы, отобранной для анализа, г (мл);

S_1 – площадь пика хизалофоп-метила в пробе (мв · с или мм^2) или высота пика (мв или мм);

S_2 – площадь пика хизалофоп-метила в стандартном растворе (мв · с или мм^2) или высота пика (мв или мм).

При определении в пробах воды содержания исключительно хизалофоп-этила (X_1) расчет проводят по формуле:

$$X_1 = \frac{C_{ээ} \cdot S_1 \cdot V_1 \cdot V_3}{S_2 \cdot V_2 \cdot A}$$, где

$C_{ээ}$ – концентрация стандартного раствора хизалофоп-этила, мкг/мл;

S_1 – площадь пика хизалофоп-этила в пробе (мв · с или мм^2) или высота пика (мв или мм);

S_2 – площадь пика хизалофоп-этила в стандартном растворе (мв · с или мм^2) или высота пика (мв или мм).

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать все требования безопасности при работе в химических лабораториях в соответствии с «Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемиологического режима и личной гигиены при работе в лабораториях (отделениях, отделах) санитарно-эпидемиологических учреждениях системы МЗ СССР» (№ 2455—81 от 20.10.81), а также требования, изложенные в документации на приборы.

4. Контроль погрешности измерений

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

5. Разработчики

Долженко В. И. (Всероссийский НИИ защиты растений, г. Санкт-Петербург-Пушкин), Маслаков С. Е., Андреева М. В., Басова Ю. Г., Сабуров Г. Г. (Санкт-Петербургский НИИ лесного хозяйства г. Санкт-Петербург.)

gost.e-ecolog.ru