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

122

«УТВЕРЖДАЮ»
Главный санитарный врач РФ
Первый Зам. Министра Здравоохранения РФ
_____ Г.Г. Онищенко
«16» 12 2003 г.

МУК 4.1.1815-03

Дата введения: с 1 апреля 2004 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ХИЗАЛОФОП-П-ЭТИЛА В ВОДЕ, ПОЧВЕ, КЛУБНЯХ КАРТОФЕЛЯ, КОРНЕПЛОДАХ И БОТВЕ САХАРНОЙ, СТОЛОВОЙ И КОРМОВОЙ СВЕКЛЫ, СЕМЕНАХ И МАСЛЕ СОИ, СЕМЕНАХ И СОЛОМКЕ ЛЬНА ПО ОСНОВНОМУ МЕТАБОЛИТУ ХИЗАЛОФОП-П КИСЛОТЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Вводная часть.

1.1. Краткая характеристика препарата.

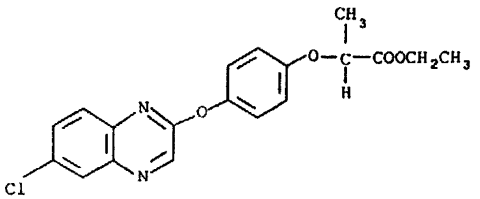
Фирма производитель: ЗАО Фирма "Август".

Торговое название: МИУРА, КЭ.

Действующее вещество (д.в.): хизалофоп-П-этил.

Название д.в. по номенклатуре ИЮПАК: (R)-2-[6-хлорхиноксалин-2-илокси)фенокси] пропионовой кислоты этиловый эфир.

Структурная формула д.в.:



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

Молекулярная масса д.в.: 372,8.

Химически чистое вещество: светло-коричневые кристаллы.

Температура плавления д.в.: 76-77^{0}С.

Давление паров д.в. при 20^0С: 0,011 мПа.

Растворимость д.в. (г/л) при 20^0С: в воде - 0,0004, в гексане – 5,0 , этаноле – 22, ксилоле – 360, ацетоне – 650.

Стабильность д.в.: устойчив к действию света, разлагается до хизалофоп-П кислоты под действием разбавленных кислот и щелочей.

1.2. Краткая токсикологическая характеристика д.в.

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1180-1210 мг/кг, для мышей – 1750-1800 мг/кг. Не оказывает раздражающего действия на кожу.

Гигиенические нормативы: ПДК в воде водоемов санитарно-бытового пользования – 0,0001 мг/дм^3, ОДК в почве – 0,8 мг/кг, МДУ в свекле сахарной, моркови, луке и капусте – 0,05 мг/кг, МДУ в свекле столовой – 0,01 мг/кг, ВМДУ в картофеле, томатах, сое (семена, масло) – 0,05 мг/кг.

1.3. Область применения препарата.

МИУРА, КЭ - послевсходовый гербицид для борьбы с однолетними и многолетними злаковыми сорными растениями.

2. Метод определения хизалофоп-П-этила в воде, почве, клубнях картофеля, корнеплодах и ботве сахарной, столовой и кормовой свеклы, семенах и масле сои, семенах и соломке льна по основному метаболиту хизалофоп-П кислоте с применением капиллярной газожидкостной хроматографии.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на количественном определении хизалофоп-П кислоты, основного метаболита хизалофоп-П-этила, и включает извлечение остаточных количеств хизалофоп-П кислоты из анализируемого объекта органическими растворителями, очистку экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и метилирование хизалофоп-П кислоты диазометаном. Количественное определение проводят методом внешнего стандарта с применением капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора (ТИД).

2.1.2. Избирательность метода.

Метод специфичен в присутствии других применяемых в сельском хозяйстве пестицидов. Способ очистки экстрактов, а также применение селективного детектора позволяет устранять влияние коэкстрактивных веществ на результаты анализа.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода.

Диапазоны измеряемых концентраций, пределы обнаружения и другие метрологические параметры метода представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Метрологическая характеристика метода.

Анализируемые объекты	Предел обнаружения, мг/дм^3, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего, %
Вода	0,0001	0,0001-0,0008	76,2	9,5	8,8
Почва	0,01	0,01-0,08	81,2	4,7	4,2
Клубни картофеля	0,01	0,01-0,08	82,6	4,5	3,9
Корнеплоды свеклы	0,01	0,01-0,08	79,7	5,8	5,1
Ботва свеклы	0,01	0,01-0,08	75,8	4,6	3,7
Семена сои, льна	0,01	0,01-0,08	74,8	6,3	5,2
Соломка льна	0,05	0,05-0,4	81,5	4,5	3,2
Масло сои	0,025	0,025-0,2	79,8	7,3	6,0

Таблица 2.

Полнота определения хизалофоп-П кислоты в модельных пробах (n=6)

Анализируемые объекты	Внесено, мг/дм^3, мг/кг	Извлечено, %	Доверительный интервал среднего результата, %
Вода	0,0001	71,2	± 11,4
	0,0002	74,3	± 9,6
	0,0004	76,6	± 7,5
	0,0008	82,5	± 6,7

Почва	0,01 0,02 0,04 0,08	74,1 81,3 83,5 85,7	± 5,3 ± 4,5 ± 3,7 ± 3,4
Клубни картофеля	0,01 0,02 0,04 0,08	76,3 82,7 83,8 87,4	± 4,8 ± 4,1 ± 3,7 ± 3,1
Корнеплоды свеклы	0,01 0,02 0,04 0,08	73,3 78,5 81,5 85,7	± 5,8 ± 5,3 ± 4,9 ± 4,4
Ботва свеклы	0,01 0,02 0,04 0,08	71,8 73,4 76,7 81,3	± 4,3 ± 3,8 ± 3,5 ± 3,1
Семена сои, льна	0,01 0,02 0,04 0,08	69,3 73,8 76,6 79,4	± 6,3 ± 5,4 ± 4,7 ± 4,2
Соломка льна	0,05 0,1 0,2 0,4	76,1 80,7 83,8 85,4	± 3,7 ± 3,3 ± 3,1 ± 2,8
Масло сои	0,025 0,05 0,1 0,2	74,3 77,6 81,8 85,7	± 6,8 ± 6,3 ± 5,7 ± 5,2

2.2. Реактивы, растворы, материалы.

Аналитический стандарт хизалофоп-П кислоты.

Азот газообразный высокой чистоты, ТУ 301-07-25-89.

Ацетон, осч, ТУ 2633-004-11291058-94.

Ацетонитрил для хроматографии, хч, ТУ 6-09-4326-76.

Вата медицинская, ТУ 9393-001-00302238-97.

Вода дистиллированная и перегнанная над $KMgO_4$ и щелочью.

Водород газообразный высокой чистоты, ТУ 301-07-27-90.

н-Гексан, хч, ТУ 6-09-3375-78.

Гелий газообразный (сжатый) очищенный марки "А", ТУ 51-940-80.

Дихлорметан, хч, ТУ 6-09-2662-77.

Изооктан эталонный, ГОСТ 12433-83.

Калия гидроокись, чда, ГОСТ 24363-80.

Кислота хлористоводородная (соляная), хч, ГОСТ 3118-77.

Натрий сернокислый б/в (сульфат), чда, ГОСТ 4166-76.

Натрий хлористый, чда, ГОСТ 4233-77.

N-Нитрозометилмочевина, хч, ТУ 6-09-11-1643-82.

Спирт этиловый ректификат (этанол), ГОСТ 17299-78.

Фильтры бумажные, красная лента, ТУ 2642-001-42624157-98.

Фильтры бумажные, белая лента, ТУ 2642-001-42624157-98.

Фильтры бумажные, синяя лента, ТУ 2642-001-42624157-98.

Эфир этиловый (серный), ОСТ 84-2006-88.

2.3. Приборы, аппаратура, посуда.

Хроматограф газовый с ТИД.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая длиной 10 м, внутренним диаметром 0,53 мм с неподвижной фазой НР-1 (типа SE-30), толщина слоя - 2,65 мкм.

Аппарат для встряхивания, ТУ 64-1-1081-73 или аналогичный.

Весы аналитические типа ВЛА-200, ГОСТ 34104-80.

Весы лабораторные типа ВЛКТ-500, ГОСТ 24104-80.

Воронки делительные емкостью 2000, 500 и 250 мл, ГОСТ 25336-82.

Воронки для фильтрования стеклянные, ГОСТ 25336-82.

Индикаторная бумага универсальная, ТУ 6-09-1181-76.

Инструментарий для подготовки проб (пинцет анатомический, скальпель, ножницы и др.).

Колбы-концентраторы емкостью 250 мл, ГОСТ 25336-82.

Колбы плоскодонные емкостью 100, 300 мл, ГОСТ 25336-82.

Колбы мерные со шлифом емкостью 25, 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Колпачки алюминиевые для герметизации флаконов, ГОСТ Р.51314-99.

Мельница электрическая лабораторная, ТУ 46-22-236-79 или аналогичная.

Микрошприц МШ-10, ТУ 2-833-106.

Насос водоструйный, ГОСТ 10696-75.

Ротационный вакуумный испаритель типа ИР-1 или аналогичный.

Пипетки мерные емкостью 1, 2, 5 и 10 мл, ГОСТ 20292-74.

Приспособление для обжима колпачков на флаконах, ТУ 42-2-2442-73.

Сито с диаметром отверстий 1,0 мм.

Стаканы химические емкостью 300, 1500 мл, ГОСТ 25336-82.

Флаконы стеклянные (типа пенициллиновых) емкостью 5,0 мл, ТУ 64-2-10-87.

Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении.

Установка для упаривания растворителей в токе азота.

Установка ультразвуковая "Серьга" УЗМ002 или аналогичная.

Электроплитка, ГОСТ 14919-83 Е.

2.4. Подготовка к определению.

2.4.1. Подготовка и очистка растворителей.

Перед началом работы рекомендуется проверить чистоту применяемых органических растворителей. Для этого 100 мл растворителя упаривают в ротационном вакуумном испарителе при температуре 40^{0}С до объема 1,0 мл и хроматографируют. При обнаружении мешающих определению примесей очистку растворителей производят в соответствии с общепринятыми методиками.

2.4.2. Приготовление стандартных растворов.

Основной раствор хизалофоп-П кислоты с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением в смеси ацетон : этанол (80:20) 0,01 г аналитического стандарта в мерной колбе емкостью 100 мл. Раствор хранят в холодильнике при температуре +4-6^{0}С не более трех месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 4,0 , 2,0 , 1,0 и 0,5 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора хизалофоп-П кислоты соответствующим последовательным разбавлением ацетоном.

Для приготовления калибровочных растворов во флаконы (типа пенициллиновых) емкостью 5,0 мл вносят по 1,0 мл рабочих растворов хизалофоп-П кислоты с концентрациями 0,5 , 1,0 , 2,0 и 4,0 мкг/мл. Растворители во флаконах упаривают в токе азота досуха и проводят метилирование хизалофоп-П кислоты.

Во флаконы добавляют по 2,0 мл свежеприготовленного эфирного раствора диазометана (п.2.4.4.), закрывают пробками и ставят на 6-8 часов (на ночь) в холодильник с температурой +4-6^{0}С. После этого этиловый эфир во флаконах упаривают досуха в токе азота при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 1,0 мл изооктана и хроматографируют по п.2.7.6.

2.4.3. Построение калибровочного графика.

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 1 мкл приготовленных по п.2.4.2. растворов, содержащих хизалофоп-П кислоту (в виде хизалофоп-П-метила) в концентрациях 0,5 , 1,0 , 2,0 и 4,0 мкг/мл. Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение высоты (площади) хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты (площади) хроматографического пика в мм ($мм^2$) от концентрации хизалофоп-П кислоты в рабочем растворе в мкг/мл.

2.4.4. Приготовление эфирного раствора диазометана (из расчета метилирования экстрактов 2-х проб).

N-Нитрозометилмочевину массой 0,5 г помещают во флакон емкостью 2,0-3,0 мл и герметизируют резиновой пробкой и колпачком с помощью приспособления для обжима колпачков на флаконах. Этиловый эфир объемом 4,0 мл вносят в другой флакон емкостью 5,0 мл, герметизируют резиновой пробкой и колпачком и охлаждают в морозильной камере холодильника в течение 30 минут.

После этого флаконы через предварительно проколотые пробки соединяют гибкой тефлоновой трубкой (внутр.диам. ~ 1,5-2,0 мм), одним концом погружая ее в этиловый эфир на всю глубину (флакон с охлажденным этиловым эфиром обязательно должен еще иметь свободный выход в атмосферу). Во флакон с нитрозометилмочевиной, используя шприц с тонкой иглой и прокалывая пробку, добавляют по каплям по стенке 50% водный раствор гидроокиси калия (~ 0,3 мл) до прекращения реакции. Этиловый эфир при насыщении диазометаном окрашивается в ярко желтый цвет.

Внимание ! Приготовление эфирного раствора диазометана и процедуру метилирования необходимо обязательно проводить в работающем вытяжном шкафу.

2.5. Отбор, первичная обработка и хранение проб.

Отбор проб для анализа проводят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденными 21.08.1979г., № 2051-79.

Пробы воды при наличии взвеси фильтруют через бумажный фильтр красная лента, подщелачивают 50% водным раствором гидроокиси калия до pH 9-10 и хранят в закрытой стеклянной таре при температуре +4-6^{0}C не более 3 дней.

Пробы почвы просушивают до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре в отсутствии прямого солнечного света и хранят при комнатной температуре в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

Клубни картофеля после отбора проб моют, обсушивают фильтровальной бумагой и из каждого клубня по осевой линии вырезают 1/4 часть. Полученную среднюю пробу измельчают, перемешивают и выделяют аналитические пробы. Для длительного хранения аналитические пробы клубней картофеля помещают в морозильную камеру с температурой -18^0С и хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

Корнеплоды свеклы после отбора проб моют, обсушивают фильтровальной бумагой и из каждого корнеплода по осевой линии вырезают 1/8 часть. Полученную среднюю пробу измельчают, перемешивают и выделяют аналитические пробы. Ботву свеклы измельчают, перемешивают и выделяют аналитические пробы. Для длительного хранения аналитические пробы корнеплодов и ботвы свеклы помещают в морозильную камеру с температурой -18^0С и хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

Пробы семян сои и льна просушивают до стандартной влажности и хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

Пробы соломки льна просушивают до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре в отсутствии прямого солнечного света и хранят в закрытой полиэтиленовой таре.

Пробы масла сои хранят при +4-6^0С в закрытой стеклянной таре.

2.6. Подготовка проб к определению.

Пробы почвы перед анализом рассыпают на бумаге или кальке и пестиком разминают крупные комки, из проб пинцетом удаляют включения: корни растений, насекомых, камни, стекло, кости, уголь и другие. После этого пробы почвы растирают в ступке пестиком, просеивают через сито с диаметром отверстий 1,0 мм и после перемешивания отбирают усредненную аналитическую пробу.

Пробы семян сои и льна перед анализом рассыпают на бумаге или кальке и пинцетом удаляют включения. Семена измельчают на лабораторной мельнице и после перемешивания измельченной массы отбирают усредненную аналитическую пробу.

Пробы соломки льна перед анализом измельчают ножницами и на лабораторной мельнице и после перемешивания измельченной массы отбирают усредненную аналитическую пробу.

2.7. Проведение определения.

2.7.1. Вода.

2.7.1.1. Экстрагирование и очистка экстракта.

Аналитическую пробу воды, подготовленную по п.2.5. (pH 9-10), объемом 1,0 дм^3 помещают в делительную воронку емкостью 2,0 л, добавляют 50 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, 100 мл дихлорметана и встряхивают содержимое воронки в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. В воронку добавляют 50 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, приливают 100 мл н-гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний водный слой собирают в химический стакан емкостью 1,5 л, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водную пробу, находящуюся в химическом стакане, подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку емкостью 2,0 л. В воронку добавляют 100 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20) и встряхивают в течение 2-х минут. После полного разделения слоев нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр синяя лента со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0-1,5 см) в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 100 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители до объема 3-5 мл при температуре +40^{0}С. Остаток экстракта количественно переносят из колбы-концентратора во флакон (типа пенициллинового) емкостью 5,0 мл и упаривают растворители досуха в токе азота при температуре +50^{0}С.

2.7.1.2. Метилирование.

После охлаждения до комнатной температуры во флакон с сухим остатком добавляют 2,0 мл свежеприготовленного эфирного раствора диазометана (по п.2.4.4.). Флакон закрывают пробкой и ставят на 6-8 часов (на ночь) в холодильник с температурой +4-6^{0}С. После этого этиловый эфир во флаконе упаривают досуха в токе азота при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 0,2 мл изооктана и проводят количественное определение хизалофоп-П кислоты по п.2.7.6.

2.7.2. Почва и растительный материал (клубни картофеля, корнеплоды и ботва свеклы).

2.7.2.1. Экстрагирование и очистка экстракта.

Аналитическую пробу массой 25,0±0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 300 мл, добавляют 150 мл смеси ацетон : этанол (80:20), слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-банс в течение 10 минут. После этого экстракт фильтруют через бумажный фильтр белая лента в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл ацетона, который также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в колбу с аналитической пробой вносят 150 мл смеси ацетон : этанол (80:20) и встряхивают в течение 60 минут. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр белая лента в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл ацетона, который также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители экстракта почвы досуха, а экстрактов растительного материала до объема 10-20 мл при температуре +40^{0}С. В колбу-концентратор добавляют 200 мл бидистиллированной воды и 5,0 мл 10% водного раствора гидроокиси калия. Содержимое колбы перемешивают встряхиванием и выдерживают при температуре +4-6^{0}С в течение 2-х часов. После этого раствор фильтруют через бумажный фильтр красная лента в делительную воронку емкостью 500 мл. К содержимому воронки добавляют 10 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, 75 мл дихлорметана и встряхивают воронку в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. В воронку добавляют 40 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, приливают 75 мл н-гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний водный слой собирают в химический стакан емкостью 300 мл, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 75 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20) и встряхивают в течение 2-х минут. После полного разделения слоев нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр синяя лента со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0-1,5 см) в

колбу-концентратор емкостью 150 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители до объема 3-5 мл при температуре +40^{0}С. Остаток экстракта количественно переносят из колбы-концентратора во флакон (типа пенициллинового) емкостью 5,0 мл и упаривают растворители досуха в токе азота при температурс +50^{0}С.

2.7.2.2. Метилирование.

После охлаждения до комнатной температуры во флакон с сухим остатком добавляют 2,0 мл свежеприготовленного эфирного раствора диазометана (по п.2.4.4.). Флакон закрывают пробкой и ставят на 6-8 часов (на ночь) в холодильник с температурой +4-6^{0}С. После этого этиловый эфир во флаконе упаривают досуха в токе азота при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл изооктана и проводят количественное определение хизалофоп-II кислоты по п.2.7.6.

2.7.3. Семена сои, льна.

2.7.3.1. Экстрагирование и очистка экстракта.

Аналитическую пробу семян массой 25,0±0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 300 мл, добавляют 150 мл смеси ацетон : этанол : бидистилированная вода (70:20:10), слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане в течение 10 минут. После этого экстракт фильтруют через бумажный фильтр белая лента в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл ацетона, который также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в колбу с аналитической пробой вносят 150 мл смеси ацетон : этанол : бидистилированная вода (70:20:10) и встряхивают в течение 60 минут. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр белая лента в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл ацетона, который также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители до объема 10-20 мл при температуре +40^{0}С. В колбу-концентратор добавляют 200 мл бидистиллированной воды, 5,0 мл 10% водного раствора гидроокиси калия, перемешивают встряхиванием и помещают в холодильник с температурой +4-6^{0}С на 2 часа. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр красная лента в делительную воронку смкостью 500 мл.

К содержимому воронки добавляют 10 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, 75 мл дихлорметана и воронку встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Эту процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 мл дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, приливают 75 мл н-гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний водный слой собирают в химический стакан емкостью 300 мл, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 75 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20) и встряхивают в течение 2-х минут. После полного разделения слоев нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр синяя лента со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0-1,5 см) в колбу-концентратор емкостью 150 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители до объема 3-5 мл при температуре +40^{0}С. Остаток экстракта количественно переносят из колбы-концентратора во флакон (типа пенициллинового) емкостью 5,0 мл и упаривают растворители досуха в токе азота при температуре +50^{0}С.

2.7.3.2. Метилирование.

После охлаждения до комнатной температуры во флакон с сухим остатком добавляют 2,0 мл свежеприготовленного эфирного раствора диазометана (по п.2.4.4.). Флакон закрывают пробкой и ставят на 6-8 часов (на ночь) в холодильник с температурой +4-6^{0}С. После этого этиловый эфир во флаконе упаривают досуха в токе азота при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл изооктана и проводят количественное определение хизалофоп-П кислоты по п.2.7.6.

2.7.4. Соломка льна.

2.7.4.1. Экстрагирование и очистка экстракта.

Аналитическую пробу соломки массой 5,0±0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 300 мл, добавляют 150 мл смеси ацетон : этанол : бидистилированная вода (70:10:20), слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане в тече-

ние 10 минут. После этого экстракт фильтруют через бумажный фильтр белая лента в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл ацетона, который также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в колбу с аналитической пробой вносят 150 мл смеси ацетон : этанол : бидистилированная вода (70:10:20) и встряхивают в течение 60 минут. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр белая лента в колбу-концентратор смкостью 250 мл. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл ацетона, который также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители до объема 10-20 мл при температуре +40^{0}С. В колбу-концентратор добавляют 200 мл бидистиллированной воды, 5,0 мл 10% водного раствора гидроокиси калия, перемешивают встряхиванием и помещают в холодильник с температурой +4-6^{0}С на 2 часа. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр красная лента в делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 10 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, 75 мл дихлорметана и встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. В воронку добавляют 40 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, приливают 75 мл н-гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний водный слой собирают в химический стакан емкостью 300 мл, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 75 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20) и встряхивают в течение 2-х минут. После полного разделения слоев нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр синяя лента со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0-1,5 см) в колбу-концентратор емкостью 150 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители до объема 3-5 мл при температуре +40^{0}С. Остаток экстракта количественно переносят из колбы-концентратора во флакон

(типа пенициллинового) емкостью 5,0 мл и упаривают растворители досуха в токе азота при температуре +50^{0}С.

2.7.4.2. Метилирование.

После охлаждения до комнатной температуры во флакон с сухим остатком добавляют 2,0 мл свежеприготовленного эфирного раствора диазометана (по п.2.4.4.). Флакон закрывают пробкой и ставят на 6-8 часов (на ночь) в холодильник с температурой +4-6^{0}С. После этого этиловый эфир во флаконе упаривают досуха в токе азота при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл изооктана и проводят количественное определение хизалофоп-П кислоты по п.2.7.6.

2.7.5. Масло сои.

2.7.5.1. Экстрагирование и очистка экстракта.

Аналитическую пробу масла массой 10,0±0,1 г растворяют в 50 мл гексана (насыщенного ацетонитрилом) в плоскодонной колбе емкостью 100 мл и после этого гексановый раствор масла переносят в делительную воронку емкостью 250 мл. Колбу промывают 50 мл ацетонитрила (насыщенного гексаном) и также переносят его в воронку. Содержимое воронки встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний ацетонитрильный слой сливают в колбу-концентратор емкостью 250 мл. В делительную воронку добавляют еще 50 мл ацетонитрила (насыщенного гексаном). Содержимое воронки встряхивают в течение 2-х минут, отстаивают и нижний ацетонитрильный слой объединяют в колбе-концентраторе с предыдущим. Верхний гексановый слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным ацетонитрильным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель до объема 10-20 мл при температуре +50^{0}С. В колбу-концентратор добавляют 200 мл дистиллированной воды, 5,0 мл 10% водного раствора гидроокиси калия, раствор перемешивают встряхиванием и выдерживают 2 часа в холодильнике с температурой +4-6^{0}С. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр белая лента в делительную воронку емкостью 500 мл. К содержимому воронки добавляют 10 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, 75 мл дихлорметана и воронку встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Эту процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 мл дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, приливают 75 мл н-гексана и встряхивают содержимое воронки в течение

2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний водный слой собирают в химический стакан емкостью 300 мл, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 75 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20) и встряхивают в течение 2-х минут. После полного разделения слоев нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр синяя лента со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0-1,5 см) в колбу-концентратор емкостью 150 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 мл смеси гексан : этиловый эфир (80:20). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители до объема 3-5 мл при температуре +40^{0}С. Остаток экстракта количественно переносят из колбы-концентратора во флакон (типа пенициллинового) емкостью 5,0 мл и упаривают растворители досуха в токе азота при температуре +50^{0}С.

2.7.5.2. Метилирование.

После охлаждения до комнатной температуры во флакон с сухим остатком добавляют 2,0 мл свежеприготовленного эфирного раствора диазометана (по п.2.4.4.). Флакон закрывают пробкой и ставят на 6-8 часов (на ночь) в холодильник с температурой +4-6^{0}С. После этого этиловый эфир во флаконе упаривают досуха в токе азота при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл изооктана и проводят количественное определение хизалофоп-П кислоты по п.2.7.6.

2.7.6. Условия хроматографирования.

Газовый хроматограф с ТИД.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая длиной 10 м, внутренним диаметром 0,53 мм с неподвижной фазой HP-1 (типа SE -30), толщина слоя - 2,65 мкм.

Температура колонки: программирование от 180^{0}С (1 мин) до 280^{0}С (15 мин) со скоростью 10^{0}С/мин.

Температура испарителя: 250^{0}С.

Температура детектора: 290^{0}С.

Расход газов: газа-носителя (гелий марки "А") - 5,0 см^3/мин, водорода и воздуха к ТИД - 30 и 300 см^3/мин соответственно, дополнительного газа (гелий марки "А") к ТИД - 30 см^3/мин.

Объем вводимой пробы: 2 мкл.

Время удерживания хизалофоп-П кислоты (в виде производного): 10,2±0,1мин.

Предел детектирования: 0,5 нг.

Линейный диапазон детектирования: 1,0-8,0 нг.

2.7.7. Обработка результатов анализа.

Содержание хизалофоп-П кислоты рассчитывают методом внешнего стандарта по формуле:

$$X = \frac{H_1 \times A \times V}{H_0 \times m}$$, где:

X – содержание хизалофоп-П кислоты в пробе, мг/кг или мг/дм^3,

H_1 – высота (площадь) пика анализируемого вещества, мм (мм^2),

H_0 – высота (площадь) пика стандартного вещества, мм (мм^2),

A – концентрация стандартного рабочего раствора хизалофоп-П кислоты, мкг/мл,

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл,

M – объем (см^3) или масса (г) аналитической пробы.

Пересчет на содержание хизалофоп-П-этила (X_1) проводят по формуле:

$$X_1 = 1{,}08 \cdot X$$

3. Требования техники безопасности.

Необходимо соблюдать общепринятые правила техники безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами и сжатыми газами, а также требования, изложенные в документации к приборам.

4. Контроль погрешности измерений.

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости результатов измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335-95 "Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа".

5. Разработчики.

В.И. Долженко, П.А.Тararин, Т.А. Маханькова, Л.В. Григорьева, Е.И.Кожемякова (ВНИИ защиты растений).

gost.e-ecolog.ru