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 4.1.1437—4.1.1448—03, МУК 4.1.1453—4.1.1460—03,
МУК 4.1.1467—03**

Выпуск 4

Издание официальное

Москва • 2007

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1437—4.1.1448—03, МУК 4.1.1453—4.1.1460—03,
МУК 4.1.1467—03

Выпуск 4

ББК 51.21
О 37

О 37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний. Вып. 4—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007.—254 с.

Настоящий сборник содержит копии оригиналов методических указаний по определению остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды.

1. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В.Н. Ракитский, проф. Т.В. Юдина); Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К.А. Тимирязева (проф. В.А. Калинин, к.х.н. А.В. Довгилевич); при участии Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (А.П.Веселов). Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Методические указания рекомендовваны к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, академиком РАМН Г.Г. Онищенко 24 июня 2003 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ.л.16,0

Тираж 150 экз.

Тиражировано отделом информационно-издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора

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

Содержание

Определение остаточных количеств тритосульфурона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1437—03 4

Определение остаточных количеств трифлуралина в зеленой массе и зерне зерновых культур, в семенах и масле подсолнечника, сои и рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1438—03 20

Определение остаточных количеств фенпироксимата и его метаболитов в воде, почве, винограде и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1439—03 30

Измерение концентрации фенпироксимата в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1440—03 43

Измерение концентраций флуметсулама и флорасулама в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1441—03 50

Определение остаточных количеств флуметсулама и флорасулама в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1442—03 59

Определение остаточных количеств флуазифоп-П-бутил по флуазифоп-П в воде, зеленой массе растений, клубнях картофеля, зерне гороха, семенах и масле сои, подсолнечника, рапса, льна методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1443—03 77

Определение остаточных количеств флутриафола в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых колосовых культур, ботве и корнеплодах сахарной свеклы, винограде и яблоках методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1444—03 99

Определение остаточных количеств хлороталонила в зерне и соломе зерновых колосовых культур, винограде, яблоках, хлороталонила и его метаболита – SDS 3701 (R 182281) методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1445—03 113

Определение остаточных количеств эсфенвалерата в воде водоемов, почве, яблоках, клубнях картофеля, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1446—03 128

Измерение концентраций карбосульфана в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1447—03 139

Определение остаточных количеств диниконазола в семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1448—03 146

Измерение концентраций дикамбы в воздухе рабочей зоны газожидкостной и тонкослойной хроматографией: МУК 4.1.1453—03 153

Определению остаточных количеств имазамокса в воде, почве, зерне и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1454—03 164

Определение остаточных количеств клефоксидима в воде, почве, зерне и соломе риса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1455—03 176

Определение остаточных количеств кломазона в воде, почве, зерне, соломе риса, семенах и масле сои хроматографическими методами: МУК 4.1.1456—03 187

Определение остаточных количеств крезоксим-метила в воде, почве, яблоках и его метаболита крезоксима в воде и почве газохроматографическим методом: МУК 4.1.1457—03 203

Определение остаточных количеств метазахлора в семенах и масле горчицы и рапса газохроматографическим методом: МУК 4.1.1458—03 215

Определение остатков пирипроксифена в воде, почве и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1459—03 223

Определение остаточных количеств тепралоксидима в воде, почве, сахарной свекле и сое методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1460—03 233

Определение остаточных количеств бромуконазола в воде, почве, зерне и зеленой массе зерновых колосовых культур, ягодах черной смородины и винограда методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1467—03 245

УТВЕРЖДАЮ
Главный Государственный санитарный врач
Российской Федерации
Первый заместитель Министра
здравоохранения Российской Федерации
Г.Г. ОНИЩЕНКО
24 июня 2003 г.
МУК 4.1.1445-03
Дата введения: 30 июня 2003 г.

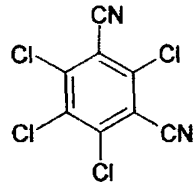
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по определению остаточных количеств Хлороталонила в зерне и соломе зерновых колосовых культур, винограде, яблоках, Хлороталонила и его метаболита – SDS 3701 (R 182281) методом газожидкостной хроматографии.

1.Вводная часть.

Фирма-производитель: Зенека.

Торговое название: Браво, Даконил



Название действующего вещества по ИСО: Хлороталонил

Название действующего вещества по ИЮПАК: тетрахлороизофталонитрил.

Эмпирическая формула: $C_8Cl_4N_2$.

Молекулярная масса: 265,9.

Химически чистый Хлороталонил представляет собой белый кристаллический порошок без запаха.

Давление паров: 0,076 мПа при 25° С.

Температура плавления: 252,1°С.

Коэффициент перераспределения н-октанол/ вода: K_{ow} logP = 2,89.

Растворимость: ксилол – 80; циклогексан, диметилформамид – 30; ацетон – 20; керосин <10 г/кг; вода – 0,81 мг/л (при 25°С).

Хлороталонил является термически и химически стойким соединением, стабилен в кислых и слабо щелочных растворах; слабо гидролизуется при pH > 9. При попадании в почву он сорбируется органическим веществом и слабо передвигается по профилю. Под влиянием микроорганизмов Хлороталонил относительно быстро разрушается с $ДТ_{50}$ - 5 - 36 дней.

В растениях и организме животного основным метаболитом Хлороталонила является 4-гидрокси-2,5,6-трихлороизофталонитрил, количество которого достигает 10 % от внесенного количества пестицида.

Краткая токсикологическая характеристика: Хлороталонил относится к малоопасным веществам по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс составляет более 10000 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ для кроликов составляет более 10000 мг/кг) токсичности и опасным по ингаляционной токсичности ($СК_{50}$ 4 час. для крыс 0,1 – 0,6 мг/л). При хроническом воздействии может вызывать опухоли почек и желудочно-кишечного тракта.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД (мг/кг) массы тела человека - 0,001

ОДК в воде водоемов (мг/л)- 0,005

ОДК в почве (мг/кг) – 0,2

ОБУВ в воздухе рабочей зоны (мг/м^3)- 2,0

МДУ в огурцах – 0,15; томатах, яблоках, винограде – 0,01; картофеле – 0,1;

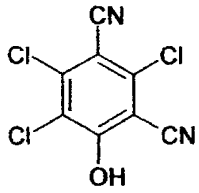
сухом хмеле – 1,0 мг/кг.

Область применения. Хлороталонил - контактный фунгицид защитного действия, препятствует прорастанию спор и конидий, не специфично связывая тиольные группы аминокислот, протеинов и пептидов, нарушая функции гликолитических и дыхательных ферментов клеток. Он высоко эффективен против септориоза и ржавчины на яровой и озимой пшенице; против пероноспороза на огурцах открытого грунта, семенниках лука, на хмеле; для борьбы с фитофторозом на картофеле и томатах, а также против различных видов грибковых заболеваний в посевах сахарной свеклы, на плантациях цитрусовых культур, винограда и яблок при нормах расхода 1,0 - 2,5 кг д.в./га.

В России разрешен для применения под торговым названием БРАВО (концентрат суспензии - 500 г/л) в качестве фунгицида на озимой и яровой пшенице, картофеле, огурцах открытого грунта, семенниках лука, семенных посевах томатов и на плантациях хмеля с нормой расхода 3 л препарата на гектар.

Метаболит **SDS-3701 (R 182281)** – 4-гидрокси-2,5,6-трихлороизофталонитрил является основным метаболитом Хлороталонила в растениях и организме животного. Его количество может достигать 10 % от поступившего в организм пестицида. По физико-химическим

свойствам очень близок к основному веществу, но отличается большей полярностью и меньшей стойкостью.



Токсикологическая характеристика метаболита фирмой не представлена.

2. Методические указания по определению остаточных количеств Хлороталонила в зерне и соломе зерновых колосовых культур, винограде, яблоках, Хлороталонила и его метаболита - SDS-3701 (R 182281) в клубнях картофеля методом газожидкостной хроматографии.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Методика основана на определении Хлороталонила методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов (ДПР, ДЭЗ) после его экстракции из объектов анализа органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением действующего вещества между несмешивающимися фазами и дополнительной очистки на патроне Диапак С. Специальный раздел методики предназначен для одновременного определения Хлороталонила и его метаболита SDS-3701 (R 182281) методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов после метилирования метаболита.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода.

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых при возделывании выше упомянутых культур.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода.

Метрологическая характеристика метода представлена в таблицах 1 – 2.

Таблица 1.

Метрологическая характеристика метода.

Анализируемый объект	Метрологические параметры, p=0,95, n=20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего результата %, ±
Хлороталонил					
Клубни картофеля	0,004	0,004-0,040	93,0	5,0	4,0
Зерно	0,005	0,005-0,10	81,66	1,86	3,17
Солома	0,040	0,040-0,32	74,57	1,02	1,59
Виноград	0,005	0,005-0,10	84,48	1,17	2,08
Яблоки	0,005	0,005 – 0,10	82,73	1,45	2,52
Метаболит SDS-3701 (R 182281)					
Клубни картофеля	0,01	0,01 - 0,1	77,5	0,73	1,52

Таблица 2

Доверительный интервал и полнота определения Хлороталонила в зерне и соломе зерновых колосовых культур, винограде и яблоках.

Среда	Добавлено Хлороталонила, мг/кг	Обнаружено Хлороталонила, мг/кг	Доверительный интервал, ±	Полнота определения,
1	2	3	4	5
зерно	0,100	0,0817	0,004	81,7
	0,050	0,0446	0,002	89,1
	0,010	0,00787	0,0007	78,7
	0,005	0,00386	0,0005	77,1
солома	0,320	0,2370	0,011	74,1
	0,160	0,1187	0,006	74,2
	0,080	0,0592	0,004	74,0
	0,040	0,0304	0,002	76,0

Продолжение таблицы 2.

1	2	3	4	5
Виноград	0,100	0,0866	0,004	86,6
	0,050	0,0420	0,003	84,1
	0,010	0,00822	0,0006	82,2
	0,005	0,00425	0,0003	85,0
яблоки	0,100	0,0841	0,008	84,2
	0,050	0,0415	0,003	83,1
	0,010	0,00812	0,0006	81,2
	0,005	0,00412	0,0004	82,5
Метаболит SDS-3701 (R 182281)				
Клубни картофеля	0,01	0,0765	0,0005	76,5
	0,02	0,0157	0,0007	78,5

2.2. Реактивы, растворы, материалы и оборудование

2.2.1. Реактивы, материалы и растворы

Хлороталонил, аналитический стандарт фирмы Зенека с содержанием д.в. 98,0%.

Метаболит SDS-3701 (R 82281), аналитический стандарт фирмы Зенека с содержанием д.в. 100,0%.

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Аммиак водный, ГОСТ 3760-79.

Аммоний хлористый, х.ч. ГОСТ 3773-72.

Ацетон, ГОСТ 2603-79.

Ацетонитрил, ТУ 6-09-3524-87.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78.

Гелий марки «А», ТУ 51-940-80.

Дифениламин, ч.д.а., ГОСТ 5825-70.

Калий железисто-синеродистый, х.ч., ГОСТ 4207-65.

Калия гидроксид, ч.д.а., ГОСТ 24363-80.

Кислота ортофосфорная, ч., ГОСТ 6552-80.

Кислота серная, концентрированная, х.ч., ГОСТ 4204-77.

Концентрирующие патроны ДИАПАК С, ТУ 4215-002-05451931-94.

Метиламин солянокислый, ч., ТУ 6-09-2088-77.

Мочевина, ч.д.а., ГОСТ 6691-77.

Насадка для набивной колонки: 3 % OV-1 на Инертоне-супер (0,12 - 0,16 мм);

фирма Хемапол, Чехия.

Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76.

Натрий углекислый кислый, ГОСТ 4201-79.

Натрий хлористый, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Натрия нитрит, х.ч., ГОСТ 4197-74.

Спирт этиловый ректификат, ГОСТ 5962-67.

Хлороформ, х.ч., ТУ-6-11-8-71.

Эфир диэтиловый, х.ч., ГОСТ 6265-74.

Эфир петролейный, х.ч., ГОСТ 11992-66.

2.2.2.Приборы, аппаратура, посуда.

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

Баня водяная, ТУ 46-22-603-75.

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

Воронки делительные на 250 и 500 мл, ГОСТ 23336-82.

Воронки для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Гомогенизатор, МРТУ 42-1505-63.

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

Колбы конические на шлифе на 250 мл, ГОСТ 10394-72.

Колбы мерные на 10, 25, 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Колонка газохроматографическая стеклянная длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм.

Колонка газохроматографическая, капиллярная кварцевая НР – 5 (5% фенилсиликона + 95 % метилсиликона), длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм фирмы Хьюлетт Пакард или аналогичная.

Концентраторы грушевидные НШ29 КГУ-100 (250), ГОСТ 10394-72.

Микрошприц на 10 мкл, ТУ Е-2.833.0.24.

Насос водоструйный, ГОСТ 10696-75.

Пипетки мерные на 1,0, 2,0 и 5,0 мл, ГОСТ 20292-74.

Фильтры бумажные "Красная лента" ТУ 6-09-1678-86.

Хроматограф газовый "Цвет 500 М" с детектором постоянной рекомбинации ионов (^{63}Ni) с пределом детектирования по Линдану не выше $4\ 10^{-14}$ и набивной колонкой или другой аналогичного типа ("Цвет 106").

Центрифуга, МРТУ 42-21? – 69 или аналогичная.

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

2.3. Подготовка к определению.

2.3.1. Подготовка и кондиционирование колонок для газожидкостной хроматографии.

Готовую насадку засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом в соответствии с правилами. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре на 20° С ниже предельного значения для выбранной неподвижной фазы в течение 8-10 часов.

Капиллярную колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе гелия при температуре на 20°С ниже предельного значения для выбранной неподвижной фазы в течение 8-10 часов.

2.3.2. Приготовление стандартных растворов.

Взвешивают 50 мг Хлороталонила в мерной колбе на 50 мл, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/мл).

Стандартный раствор № 1 можно хранить в холодильнике в течение 6 месяцев.

Методом последовательного разбавления готовят стандартные растворы Хлороталонила в ацетоне с концентрацией 0,005; 0,01; 0,05 и 0,1 мкг/мл для построения калибровочного графика и внесения в контрольный образец.

Взвешивают 50 мг SDS-3701 (R 182281) в мерной колбе на 50 мл, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 2, концентрация 1 мг/мл).

Стандартный раствор № 2 можно хранить в холодильнике в течение 6 месяцев.

Методом последовательного разбавления готовят стандартные растворы SDS-3701 (R 182281) в ацетоне с концентрацией 100; 10; 1,0; 0,5; 0,1 и 0,05 мкг/мл.

2.3.3. Построение калибровочного графика для Хлороталонила.

Для построения калибровочного графика вводят в хроматограф последовательно по 5 мкл каждого из полученных четырех растворов Хлороталонила (для каждой концентрации делают не менее 3-х вводов) и измеряют высоту или площадь пиков. По полученным данным рассчитывают среднее значение высоты пика или его площади для каждой концентрации и

строят график зависимости высоты пика или его площади от концентрации Хлороталонила в мкг/мл.

2.3.4. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины.

При отсутствии готового препарата N-нитрозометилмочевины осуществляют его синтез. **Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!** В круглодонную колбу со шлифом емкостью 1л, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 мл воды и кипятят 3 часа с обратным холодильником на водяной бане. По истечении срока раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры и добавляют в него 110 г нитрита натрия. Затем раствор охлаждают в бане со льдом или снегом, содержащим поваренную соль, до 0°С. Охлажденный раствор медленно (**Осторожно! Вспенивание!**) при перемешивании переливают в стакан емкостью 2 л, содержащий смесь 600 г льда и 60 мл концентрированной серной кислоты, охлаждаемый снаружи смесью льда с поваренной солью, следя за тем, чтобы температура внутри стакана не поднималась выше +2°С. Всплывшие кристаллы нитрозометилмочевины немедленно отфильтровывают через фильтр в воронке Бюхнера под вакуумом и промывают на фильтре ледяной водой.

Внимание! Нитрозометилмочевину хранят во влажном состоянии в темной склянке с пластмассовой пробкой в морозильнике, так как под действием света и тепла она может взорваться.

2.3.5.Приготовление раствора диазометана.

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

В коническую колбу на 100 мл вносят 20 мл 40% раствора гидроксида калия и 50 мл диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2-4°С. В охлажденную смесь порциями при перемешивании на магнитной мешалке или стеклянной палочкой вносят 5 г нитрозометилмочевины. Реакционную смесь выдерживают на холоду 10 минут. Затем эфирный слой сливают в чистую коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 10-15 гранул гидроксида калия и колбу оставляют в бане со льдом или холодильнике на 2-3 часа для осушения раствора.

Раствор диазометана в эфире хранят в морозильнике в течение 1-2 суток. **При хранении сосуды с раствором нельзя плотно закрывать!**

2.3.6. Метилирование стандартных растворов и проб.

Для получения метилового эфира **SDS-3701 (R 182281)-Me** в концентраторы емкостью 100 мл отбирают по 1 мл приготовленных в ацетоне стандартных растворов с концен-

трациями 1,0; 0,5; 0,1; 0,05 мкг/мл, упаривают на ротационном вакуумном испарителе ацетон или удаляют его током воздуха или азота. К сухому остатку в концентраторе добавляют 2 мл раствора диазометана в диэтиловом эфире, плотно закрывают концентратор, перемешивают содержимое, обмывая стенки концентратора, и оставляют при комнатной температуре на 30 минут. По окончании метилирования эфир из концентратора удаляют током воздуха или азота. Сухой остаток в концентраторе разводят в 10 мл гексана, получая стандартные растворы метилового эфира SDS-3701 (R 182281) с концентрациями 0,1; 0,05; 0,01 и 0,005 мкг/мл.

Метилирование проб, содержащих SDS-3701 (R 182281), проводится аналогичным образом.

2.3.7. Построение калибровочного графика для SDS-3701 (R 182281).

Для построения калибровочного графика вводят в хроматограф последовательно по 1 мкл каждого из полученных четырех растворов (для каждой концентрации делают не менее 3-х вводов) и измеряют высоту или площадь пиков. По полученным данным рассчитывают среднее значение высоты пика или его площади для каждой концентрации и строят график зависимости высоты пика или его площади от концентрации **SDS-3701 (R 182281)-Me** в мкг/мл.

2.3.8. Подготовка концентрирующего патрона С (ДИАПАК).

Все растворы пропускают через патрон под вакуумом, скорость потока растворов не более 2 мл/мин (или 1 капля в 2 секунды). Патрон устанавливают на аллонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 мл, который используют как емкость для элюентов.

Патрон кондиционируют, пропуская через него последовательно 10 мл ацетона и 10 мл гексана. Смывы отбрасывают.

Нельзя допускать осушения поверхности патрона!

2.3.7. Проверка хроматографического поведения Хлороталонила на патроне Диапак С.

В концентратор объемом 100 мл помещают 1 мл стандартного раствора Хлороталонила в ацетоне с концентрацией 0,1 мкг/мл. Ацетон упаривают на ротационном вакуумном испарителе. Хлороталонил в концентраторе растворяют в 5 мл гексана, тщательно обмывают концентратор, наносят раствор на патрон и пропускают через него со скоростью, указанной в разделе 2.3.4. Смыв отбрасывают. Промывают патрон 10 мл гексана, смыв отбрасывают. После этого последовательно пропускают через патрон 3 порции смеси гексан:ацетон (10:1) по 5 мл каждая, собирая каждую порцию в отдельный концентратор. Собранные фракции упаривают досуха, сухой остаток растворяют в 1 мл ацетона и вводят в хроматограф 5 мкл пробы. Фракции, содержащие Хлороталонил, объединяют, упаривают досуха при температуре

не выше 30°С. Сухой остаток вновь растворяют в 1 мл ацетона и вводят в хроматограф 5 мкл пробы. Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смыва с колонки и необходимый для очистки объем элюата.

2.4. 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 почвы хранят в холодильнике. Пробы винограда и яблок хранятся в запаянных пластиковых пакетах в замороженном виде при температуре -18° С. Отобранные пробы зерна и соломы подсушивают до стандартной влажности и хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре при комнатной температуре. Зерно и солому измельчают на лабораторной мельнице, яблоки - на терке, виноград - в гомогенизаторе.

2.5. Описание определения

2.5.1. Зерно.

2.5.1.1. Экстракция и предварительная очистка. Навеску зерна массой 10 г помещают в колбу объемом 250 мл, добавляют 50 мл ацетонитрила и встряхивают смесь на аппарате для встряхивания 0,5 часа. Затем экстракт отфильтровывают через бумажный фильтр в делительную воронку емкостью 250 мл. Экстракцию повторяют еще два раза, используя 50 мл ацетонитрила и встряхивая пробу каждый раз в течение 0,5 часа. Экстракты отфильтровывают в ту же делительную воронку. Объединенные экстракты промывают 30 мл гексана, встряхивая делительную воронку в течение 1 минуты. После разделения слоев нижний слой (ацетонитрил) сливают в стакан емкостью 200 мл, гексан отбрасывают. Экстракт возвращают в делительную воронку и промывают его еще раз 30 мл гексана. Промытый экстракт сливают в концентратор и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30°С до объема 5 мл.

Добавляют в концентратор 70 мл дистиллированной воды, перемешивают содержимое, обмывая стенки концентратора, и отфильтровывают водную фазу в чистую делительную воронку через бумажный фильтр. Затем в воронку приливают 50 мл гексана и встряхивают ее содержимое в течение 1-2 минут. После разделения фаз верхний слой гексана сливают в концентратор через безводный сульфат натрия. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 мл гексана. Объединенные экстракты гексана упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30°С. Сухой остаток в

концентраторе разводят в 10 мл гексана, тщательно обмывают стенки концентратора, отбирают пипеткой 5 мл (1/2) пробы и наносят на подготовленный патрон ДИАПАК С для дополнительной очистки пробы.

2.5.1.2.Очистка пробы на патроне ДИАПАК С. Промывают патрон с нанесенной на него пробой 10 мл гексана, смыв отбрасывают. Наносят на патрон 12 мл смеси ацетон: гексан (1:10), смыв собирают в концентратор и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30°С.

Сухой остаток в концентраторе разводят в 5 мл ацетона и вводят в хроматограф 5 мкл пробы.

2.5.2. Солома.

Навеску измельченной соломы 5 г помещают в колбу объемом 250 мл, смачивают 10 мл дистиллированной воды, заливают 75 мл ацетонитрила и встряхивают в течение 0,5 часа на встряхивателе. Экстракт отфильтровывают в делительную воронку через бумажный фильтр. Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 мл ацетонитрила. Объединенный экстракт промывают двумя порциями гексана по 30 мл каждая, как указано в разделе 2.4.1., затем переносят экстракт в концентратор и упаривают до объема 5 мл.

Добавляют в концентратор 70 мл дистиллированной воды, перемешивают содержимое, обмывая стенки концентратора, и переносят в чистую делительную воронку. Добавляют 50 мл гексана и экстрагируют Хлороталонил по схеме, приведенной в разделе 2.5.1.1. Объединенные экстракты гексана собирают в концентратор, пропуская через безводный сульфат натрия, и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30°С. Сухой остаток в концентраторе разводят в 10 мл гексана, тщательно обмывают стенки концентратора, отбирают пипеткой 5 мл (1/2 пробы!) и наносят на подготовленный патрон ДИАПАК С для дополнительной очистки пробы. Схема очистки приведена в разделе 2.5.2.2.

Сухой остаток в концентраторе разводят в 10 мл ацетона и вводят в хроматограф 5 мкл пробы.

2.5.3. Яблоки и виноград.

Навеску измельченных яблок или винограда 10 г помещают в колбу объемом 250 мл, заливают 50 мл ацетонитрила и встряхивают в течение 0,5 часа на встряхивателе. Экстракт отфильтровывают в делительную воронку через бумажный фильтр. Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 40 мл ацетонитрила и встряхивая пробу в течение 15 мин. Экстракты объединяют в делительной воронке.

Объединенный экстракт промывают двумя порциями гексана по 15 мл каждая, отбрасывая гексановую фракцию. Затем экстракт переносят в концентратор и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30°С до объема 5 мл.

Добавляют в концентратор 75 мл дистиллированной воды, перемешивают содержимое, обмывая стенки концентратора, и раствор переносят в чистую делительную воронку. Добавляют 40 мл гексана и экстрагируют Хлороталонил по схеме, приведенной в разделе 2.5.1.1. Объединенные экстракты гексана собирают в концентратор, пропуская через безводный сульфат натрия, и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30°С.

Сухой остаток в концентраторе разводят в 10 мл ацетона и вводят в хроматограф 5 мкл пробы.

2.5.4. Клубни картофеля.

Навеску измельченных клубней картофеля массой 10 г помещают в колбу объемом 250 мл, добавляют 10 мл 1н раствора серной кислоты, 50 мл ацетонитрила и встряхивают смесь на аппарате для встряхивания 0,5 часа. Затем экстракт отфильтровывают через бумажный фильтр в концентратор емкостью 250 мл. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 мл ацетонитрила, и, встряхивая пробу каждый раз в течение 15 минут. Экстракты отфильтровывают в тот же концентратор и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка при температуре не выше 30°С.

Добавляют в концентратор 5% раствор натрия углекислого однозамещенного до pH=4-5, перемешивают содержимое концентратора и переносят его в делительную воронку емкостью 250 мл. Концентратор ополаскивают 100 мл дистиллированной воды и сливают воду в ту же делительную воронку. Добавляют в делительную воронку 10 г хлористого натрия и встряхивают ее, растворяя хлористый натрий.

К содержимому делительной воронки приливают 30 мл гексана и экстрагируют Хлороталонил, встряхивая воронку в течение 1-2 минут. После разделения фаз нижний водный слой сливают в стакан, а гексан переносят в концентратор через безводный сульфат натрия. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 30 мл гексана. Объединенные экстракты гексана выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30°С. Сухой остаток в концентраторе разводят в 10 мл гексана и вводят в хроматограф 1 мкл пробы.

Водный остаток в стакане подкисляют 10н раствора серной кислоты до pH=1, пробу перемешивают стеклянной палочкой до полной дегазации и переносят в делительную воронку. К содержимому делительной воронки приливают 30 мл эфира и экстрагируют метаболит SDS-3701 (R 182281), встряхивая воронку в течение 1-2 минут. После разделения фаз ниж-

ний водный слой сливают в стакан, а эфир переносят в концентратор через безводный сульфат натрия. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 30 мл эфира. Объединенные экстракты выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30°С.

Для получения метилового эфира **SDS-3701 (R 182281)-Me** пробу метилируют, как указано в разделе 2.3.6. Сухой остаток в концентраторе разводят в 20 мл гексана и вводят в хроматограф 1 мкл пробы.

2.6. Условия хроматографирования и обработка результатов.

2.6.1. Условия хроматографирования.

2.6.1.1. Зерно, солома, яблоки, виноград.

Хроматограф газовый с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов ^{63}Ni "Цвет 500 М" с пределом детектирования по Линдану не выше 4 10^{-14} или другой аналогичного типа.

Неподвижная фаза - 3 % OV-1 на Инертоне-супер (0,12 - 0,16 мм).

Колонка стеклянная, спиральная, длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм.

Температура: термостата колонки – 200°С

термостата испарителя – 250°С

термостата детектора - 340°С

Скорость газа-носителя - азота – 40 мл/мин

Объем, вводимый в испаритель – 5 мкл

Линейность детектирования – 0,025 – 0,5 нг

Время удерживания – 3 мин 12 сек.

Рабочая шкала электрометра - 16 х 10^{-10}

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика. Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,1 мкг/мл разбавляют.

2.6.1.2. Определение Хлороталонила и его метаболита SDS-3701 (R 182281) в клубнях картофеля).

Хроматограф "Кристалл 2000м" с детектором по захвату электронов с пределом детектирования по Линдану не выше $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3.

Колонка капиллярная кварцевая HP – 5 (Crosslinked 5% PH ME Siloxane), длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Режим работы – Splitless.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 140°С, выдержка 2 минуты; нагрев колонки по 5 градусов в минуту до температуры 170°С (для Хлороталонила) и 160°С (для метилового эфира SDS-3701 (R 182281)), выдержка 14 минут, нагрев колонки по 30 градусов в минуту до 260°С, выдержка 3 минуты.

Температура испарителя - 250°С, детектора - 320°С.

Газ-носитель – гелий. Регулятор расхода гелия – РРГ-11; режим – Splitless; минимальный расход гелия – 20 мл/мин; длительность сброса – 5 мин.

Газ 1 – гелий, расход – 0,5 мл/мин, линейная скорость – 21 см/сек, давление на входе – 27,34 кПа.

Газ 2 – гелий (продувка испарителя), расход – 1 мл/мин, сброс 1:50, начало сброса – 5 сек.

Газ 3 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 45 мл/мин.

Продувка испарителя и детектора после анализа: расход гелия и азота – по 65 мл/мин, температура термостата колонки - 260°С, время – 3 минуты.

Абсолютное время удерживания: Хлороталонила - 9 мин 11 сек. - 9 мин 13 сек;

SDS-3701 (R 182281)-Me – 14 мин 04 сек – 14 мин 08 сек.

Объем вводимой пробы – 1 мкл.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,005 – 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 0,1 мкг/мл, разбавляют.

2.6.2. Обработка результатов анализов.

Содержание Хлорсталонила и SDS-3701 (R 182281) в пробах рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V}{H_0 \cdot m\ 100} \cdot P$$

X - содержание Хлороталонила в пробе, мг/кг (мг/л);

H_1 - высота пика образца, мм;

H_0 - высота пика стандарта, мм;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования (мл);

m - масса или объем анализируемого образца, г или мл.

P - содержание Хлороталонила в аналитическом стандарте, мг/кг.

Для проб зерна и соломы полученный результат умножают на коэффициент 2, так как для очистки на колонке и патроне берут аликвоту, соответствующую 1/2 пробы.

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, ст.н. сотр., канд. с.-х. наук Калинина Т.С., Довгилевич Е.В., ст.н.сотр., канд. биол. наук, Довгилевич А.В., ст. н. сотр., канд. хим. наук, ст. инженер Фролова Н.С.

Московская сельскохозяйственная академия имени К.А. Тимирязева. 127550, Москва, Тимирязевский пр., 2, кафедра химических средств защиты растений.

Телефон: 976-02-20; факс: 976-43-26. E-mail: gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru