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 3
Часть 4
МУК 4.1.1399—4.1.1403—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 3
Часть 4
МУК 4.1.1399—4.1.1403—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.—56 с.—Вып. 3.—Ч. 4.

ISBN 5—7508—0597—2

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. Довгилевич А. В.); при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов). Разработчики методик указаны в конце каждой из них.

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

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

4. Введены с 30 июня 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

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

Подписано в печать 19.04.06

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,5

Тираж 500 экз. Заказ 20
(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 тиаклоприда в воде, почве и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1399—03 4

Определение остаточных количеств фипронила и его метаболита фипронил-сульфона (мв 46136) в воде, почве, клубнях картофеля, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1400—03 13

Измерение концентраций фипронила в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.14001—03 24

Определение остаточных количеств флумиоксазина в воде, почве, семенах и масле сои, зеленой массе и зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1402—03 34

Определение остаточных количеств хлоримурон–этила в воде, почве, семенах и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1403—03 48

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флумиоксазина в воде, почве, семенах и масле сои, зеленой массе и зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1402—03

1. Вводная часть

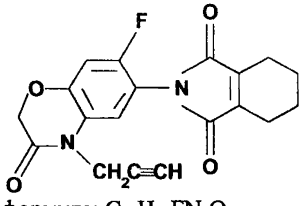
Фирма-производитель: Сумитомо.

Торговое название: Суми-соя.

Действующее вещество: флумиоксазин.

Название действующего вещества по номенклатуре ИЮПАК: *N*-(7-фторо-3,4-дигидро-3-оксо-4-проп-2-инил-2*H*-1,4-бензоксазин-=6-ил)-циклогекс-1-ен-1,2-ди-карбоксамид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{19}H_{15}FN_2O_4$.

Молекулярная масса: 354,3.

Химически чистое вещество: желтовато-коричневый порошок без запаха.

Температура плавления: 201—203 °С.

Давление пара при 22 °С: 0,321 мПа ($2{,}41 \times 10^{-6}$ мм рт. ст.).

Растворимость в воде (25 °С) – 1,79 мг/л, растворим в большинстве органических растворителей.

Гигиенические нормативы: МДУ не установлены.

Область применения препарата. Суми-соя – гербицид для борьбы с однолетними двудольными и некоторыми однолетними злаковыми сорными растениями на посевах сои, кукурузы и других.

2. Определение флумиоксазина в воде, почве, семенах и масле сои, зеленой массе и зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении остаточных количеств флумиоксазина из анализируемого объекта органическим растворителем с переэкстракцией анализируемого вещества в дихлорметан, проведении очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на хроматографических колонках с флорисилом и силикагелем.

Количественное определение проводят методом внешнего стандарта с применением газожидкостной хроматографии с использованием детектора электронного захвата (ДЭЗ) или термоионного детектора (ТИД), набивной или капиллярной колонки с неподвижной фазой типа SE-30.

2.1.2. Избирательность метода

Метод специфичен в присутствии других применяемых пестицидов. Проведение очистки экстрактов, а также использование селективных детекторов позволяет устранять влияние на анализ коэкстрактивных веществ.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица 1

Метрологические параметры метода

Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 24$	Анализируемые объекты				
	вода	почва	семена сои, зерно кукурузы	зеленая масса кукурузы	масло соевое
Предел обнаружения, мг/дм^3, мг/кг	0,002	0,025	0,05	0,1	0,025
Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	0,002—0,016	0,025—0,2	0,05—0,4	0,1—0,8	0,025—0,2
Среднее значение определения, %	89,1	82,6	76,5	79,5	75,3
Стандартное отклонение, S %	3,5	4,9	5,9	5,5	7,9
Относительное стандартное отклонение, DS %	1,7	2,3	3,1	2,4	3,3
Доверительный интервал среднего, %	89,1 ± 3,1	82,6 ± 4,6	76,5 ± 5,2	79,5 ± 5,1	75,3 ± 7,6

Таблица 2

Полнота определения флумиоксазина в модельных пробах (n = 6)

Анализируемые объекты	Внесено, мг/дм^3, мг/кг	Извлечено, %	Доверительный интервал среднего результата, %
Вода	0,002	83,8	± 4,1
	0,004	88,0	± 3,2
	0,008	91,1	± 2,7
	0,016	93,3	± 2,3
Почва	0,025	78,4	± 5,7
	0,05	81,7	± 4,9
	0,1	84,8	± 4,1
	0,2	85,7	± 3,8
Семена сои, зерно кукурузы	0,05	70,7	± 6,3
	0,1	73,5	± 5,4
	0,2	78,3	± 4,7
	0,4	83,4	± 4,2
Зеленая масса кукурузы	0,1	74,8	± 6,1
	0,2	76,5	± 5,7
	0,4	81,3	± 4,5
	0,8	85,6	± 3,9
Масло соевое	0,025	71,4	± 8,6
	0,05	72,7	± 7,9
	0,1	76,8	± 7,3
	0,2	80,5	± 6,5

2.2. Реактивы, растворы, материалы

Аналитический стандарт флумиоксазина
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 бидистиллированная или дистиллированная и перегнанная над $KMnO_4$ 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
Натрия сульфат безводный, чда ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, чда ГОСТ 4233—77
Силикагель L, 100/160 или аналогичный
Спирт этиловый ректификат, свежеперегнанный ГОСТ 17299—78
Фильтры бумажные «белая лента» ТУ 6-09-1678—86
Фильтры бумажные «синяя лента» ТУ 6-09-1678—86

Флорисил, 0,150—0,250 мм, фирма «MERCK», Германия
Элюент № 1 для колоночной хроматографии: гексан–спирт этиловый, 45 : 5, по объему. После смешивания ингредиентов смесь пропускают через слой безводного сульфата натрия толщиной 2,0—3,0 см
Элюент № 2 для колоночной хроматографии: гексан–ацетон, 40 : 10, по объему
Элюент № 3 для колоночной хроматографии: дихлорметан–гексан, 40 : 20, по объему

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф «Цвет-560» (или аналог) с ДПР (ДЭЗ) или ТИД
Колонка хроматографическая набивная стеклянная длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм с неподвижной фазой 5 % SE-30 на хроматоне N-Super, 0,125—0,160 мм
Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая длиной 5 м и внутренним диаметром 0,53 мм с неподвижной фазой НР-1 (типа SE-30) толщиной 2,65 мкм
Колонки хроматографические стеклянные длиной 30,0 см и внутренним диаметром 1,0 см с сорбентами для очистки экстрактов
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
Воронка Бюхнера ГОСТ 9147—80Е
Воронки делительные, емкостью 100, 500 мл ГОСТ 25336—82Е
Воронки для фильтрования стеклянные ГОСТ 25336—82Е
Гомогенизатор МРТУ 42-1505—63
или аналогичный
Инструментарий для подготовки проб (пинцет анатомический, скальпель, ножницы и др.)
Колба Бунзена ГОСТ 25336—82Е
Колбы-концентраторы грушевидные, емкостью 50, 100, 150 и 250 мл ГОСТ 25336—82Е
Колбы плоскодонные, емкостью 100, 200 мл ГОСТ 25336—82Е
Колбы плоскодонные со шлифом, емкостью 200 мл ГОСТ 25336—82Е

Колбы мерные со шлифом, емкостью 25, 50, 100 мл	ГОСТ 1770—74Е
Мельница электрическая лабораторная или аналогичная	ТУ 46-22-236—79
Микрошприц МШ-10	ТУ 2-833-106
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель типа ИР-1 или аналогичный	
Печь муфельная	
Пипетки мерные, емкостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74Е
Сито с диаметром отверстий 1,0 мм	
Стаканы химические на 100, 200 и 500 мл	ГОСТ 25336—82Е
Ступка фарфоровая с пестиком	ГОСТ 9147—80Е
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Установка ультразвуковая «Серьга» УЗМ002 или аналогичная	
Чашки фарфоровые	ГОСТ 9147—80Е
Шкаф сушильный	ТУ 64-1-1411—76Е
Электроплитка	ГОСТ 14919—83Е

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 испарителе при температуре 40 °С до объема 1,0 мл и хроматографируют. При обнаружении мешающих определению примесей очистку растворителей производят в соответствии с общепринятыми методиками.

2.4.2. Подготовка и кондиционирование набивной колонки

Подготовленной насадкой (5 % SE-30 на хроматоне N-Super или другом носителе) заполняют стеклянную колонку и уплотняют ее под вакуумом. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют ее при рабочем расходе газа-носителя и температуре 280 °С в течение 8—10 ч.

2.4.3. Приготовление стандартных растворов

Основной раствор флумиоксазина с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г препарата в ацетоне в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранят в холодильнике не более 3 месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,5, 1,0, 2,0 и 4,0 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора флумиоксазина

соответствующим последовательным разбавлением ацетоном. Рабочие растворы хранят в холодильнике не более месяца.

2.4.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 1 мкл (при использовании капиллярной колонки) или 2 мкл (при использовании набивной колонки) рабочих стандартных растворов флумиоксазина с концентрациями 0,5, 1,0, 2,0 и 4,0 мкг/мл. Осуществляют не менее 3 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 флумиоксазина в растворе в мкг/мл.

2.4.5. Подготовка хроматографических колонок для очистки экстрактов

2.4.5.1. Подготовка хроматографической колонки с флорисилом.

Флорисил прогревают в сушильном шкафу при 130 °С в течение 6 часов и охлаждают до комнатной температуры. Стеклянную колонку размером 30,0 × 1,0 см заполняют суспензией 3,0 г активированного флорисила в 15 мл гексана. После стекания растворителя до верхнего края сорбента над слоем флорисила помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1,0—1,5 см и перед использованием промывают содержимое колонки 15,0 мл элюента № 1 (см. п. 2.2).

2.4.5.2. Подготовка хроматографической колонки с силикагелем.

Силикагель прогревают в сушильном шкафу при 130 °С в течение 6 часов и охлаждают до комнатной температуры. Стеклянную колонку размером 30,0 × 1,0 см заполняют суспензией 3,0 г активированного силикагеля в 15 мл гексана. После стекания растворителя до верхнего края сорбента над слоем силикагеля помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1,0—1,5 см и перед использованием промывают содержимое колонки 15,0 мл элюента № 2 (см. п. 2.2).

2.4.5.3. Подготовка комбинированной хроматографической колонки с флорисилом и силикагелем.

Флорисил и силикагель прогревают в сушильном шкафу при 130 °С в течение 6 ч и охлаждают до комнатной температуры.

Стеклянную колонку размером 30,0 × 1,0 см последовательно заполняют (при непрерывном постукивании) 2,0 г активированного силикагеля и 3,0 г активированного флорисила. Над слоем флорисила помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1,0—1,5 см и перед использованием промывают содержимое колонки 25,0 мл элюента № 3 (см. п. 2.2).

2.5. Отбор, первичная обработка и хранение проб

Отбор проб для анализа проводят в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, про-

продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051–79) от 21.08.79.

Пробы воды при наличии взвеси фильтруют через бумажный фильтр белая лента и хранят в закрытой стеклянной таре при температуре 4—6 °С не более 3 дней.

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

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

Пробы зеленой массы кукурузы хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в закрытой полиэтиленовой таре.

Пробы соевого масла хранят при 4—6 °С 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 зерна кукурузы перед анализом рассыпают на бумаге или кальке и пинцетом удаляют включения. Семена и зерно измельчают на лабораторной мельнице и после перемешивания измельченной массы отбирают усредненную аналитическую пробу.

Пробы зеленой массы кукурузы перед анализом измельчают с помощью ножниц или другого инструментария и после перемешивания измельченной массы отбирают усредненную аналитическую пробу.

2.7. Проведение определения

2.7.1. Вода

2.7.1.1. Экстракция флумиоксазина.

Аналитическую пробу воды объемом 250 $см^3$ помещают в делительную воронку емкостью 500 мл, добавляют 3,0 г натрия хлористого и перемешивают до растворения соли. В воронку добавляют 50 мл дихлорметана и энергично встряхивают содержимое воронки в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия (толщина слоя – 1,0—1,5 см), помещенный в воронке для фильтрования на ватный тампон, в колбу-концентратор емкостью 150 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют еще два раза с использованием последовательно 30 и 20 мл дихлорметана. После этого верхний водный слой отбрасывают.

Объединенный дихлорметановый экстракт, находящийся в колбе-концентраторе, помещают в ротационный вакуумный испаритель и упаривают дихлорметан досуха при температуре 40 °С.

После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры сухой остаток растворяют в 1 мл (при использовании ТИД) или в 2 мл (при использовании ДЭЗ) ацетона и проводят количественное определение флумиоксазина по п. 2.7.6.

2.7.1.2. Очистка экстракта.

При обнаружении в хроматографической пробе коэкстрактивных веществ, мешающих определению, проводят очистку экстракта на хроматографических колонках по п.п. 2.7.3.2.2, 2.7.3.2.3 или 2.7.4.2.

2.7.2. Почва

2.7.2.1. Экстракция флумиоксазина.

Аналитическую пробу почвы массой 20,0 ± 0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 200 мл, добавляют 100 мл смеси ацетон–дистиллированная вода (60 : 40), слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане по 5 мин два раза. Колбу с пробой закрывают и оставляют на 14—16 ч (на ночь) при комнатной температуре. После этого содержимое колбы встряхивают, подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане по 5 мин два раза и фильтруют через бумажный фильтр белая лента под вакуумом на воронке Бюхнера в колбу Бунзена емкостью 200 мл. Внутренние стенки колбы с пробой ополаскивают 20 мл ацетона и экстрагент фильтруют.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят 100 мл смеси ацетон–дистиллированная вода (60 : 40) и встряхивают в течение 60 мин. Колбу с пробой закрывают и оставляют на 14—16 ч (на ночь) при комнатной температуре. После этого содержимое колбы встряхивают 30 мин с использованием аппарата и фильтруют через бумажный фильтр белая лента под вакуумом на воронке Бюхнера в колбу Бунзена емкостью 200 мл. Внутренние стенки колбы с пробой ополаскивают 20 мл ацетона и экстрагент фильтруют.

Объединенный ацетоно-водный экстракт количественно переносят в делительную воронку емкостью 500 мл, добавляют 5,0 г натрия хлористого, 150 мл дистиллированной воды и перемешивают содержимое воронки до растворения соли. В делительную воронку добавляют 50 мл дихлорметана и энергично встряхивают содержимое воронки в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой фильтруют со скоростью 1 капля в секунду через слой безводного сульфата натрия (толщина слоя – 2,0—2,5 см), помещенный на бумажный фильтр синяя лента, в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 мл дихлорметана. После этого верхний водный слой отбрасывают.

Объединенный дихлорметановый экстракт, находящийся в колбе-концентраторе, помещают в ротационный вакуумный испаритель и упаривают дихлорметан досуха при температуре 50 °С.

После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры сухой остаток растворяют в 1 мл (при использовании ТИД) или в 2 мл (при использовании ДЭЗ) ацетона и проводят количественное определение флумиоксазина по п. 2.7.6.

2.7.2.2. Очистка экстракта.

В случае обнаружения в хроматографической пробе коэкстрактивных веществ, мешающих определению, проводят очистку экстракта на хроматографических колонках по п.п. 2.7.3.2.2, 2.7.3.2.3 или 2.7.4.2.

2.7.3. Семена сои, зерно кукурузы

2.7.3.1. Экстракция флумиоксазина.

Аналитическую пробу семян сои или зерна кукурузы массой 10 ± 0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 200 мл, добавляют 100 мл смеси ацетон–дистиллированная вода (60 : 40), слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане по 5 мин два раза. Колбу с пробой закрывают и оставляют на 14—16 ч (на ночь) при комнатной температуре. После этого содержимое колбы встряхивают, подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане по 5 мин два раза и фильтруют через бумажный фильтр белая лента под вакуумом на воронке Бюхнера в колбу Бунзена емкостью 200 мл. Внутренние стенки колбы с пробой ополаскивают 20 мл ацетона и экстрагент фильтруют.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят 100 мл смеси ацетон–дистиллированная вода (60 : 40) и встряхивают в течение 60 мин. Колбу с пробой закрывают и оставляют на 14—16 ч (на ночь) при комнатной температуре. После этого содержимое колбы встряхивают 30 мин с использованием аппарата и фильтруют через бумажный фильтр белая лента под вакуумом на воронке Бюхнера в колбу Бунзена емкостью 200 мл. Внутренние стенки колбы с пробой ополаскивают 20 мл ацетона и экстрагент фильтруют.

Объединенный ацетоно-водный экстракт количественно переносят в делительную воронку емкостью 500 мл, добавляют 7,0 г натрия хлористого, 150 мл дистиллированной воды и перемешивают содержимое воронки до растворения соли. В делительную воронку добавляют 65 мл дихлорметана и энергично встряхивают содержимое воронки в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой фильтруют со скоростью 1 капля в секунду через слой безводного сульфата натрия (толщина слоя – 2,0—2,5 см), помещенный на бумажный фильтр синяя лента, в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 65 мл дихлорметана. После этого верхний водный слой отбрасывают.

Объединенный дихлорметановый экстракт, находящийся в колбе-концентраторе, помещают в ротационный вакуумный испаритель и упаривают дихлорметан досуха при температуре 50 °С. После этого колбу охлаждают до комнатной температуры.

2.7.3.2. Очистка экстракта.

2.7.3.2.1. Очистка экстракта перераспределением в системе гексан–ацетонитрил. Сухой остаток экстракта, находящийся в колбе-концентраторе, растворяют 50 мл гексана (насыщенного ацетонитрилом) и переносят в делительную воронку емкостью 100 мл. Колбу-концентратор промывают 25 мл ацетонитрила (насыщенного гексаном) и этот объем также переносят в делительную воронку.

Содержимое делительной воронки встряхивают в течение одной минуты и после 5-минутного отстаивания нижний ацетонитрильный слой сливают в чистую колбу-концентратор емкостью 100 мл. В делительную воронку добавляют еще 25 мл ацетонитрила (насыщенного гексаном), содержимое воронки встряхивают, отстаивают и нижний ацетонитрильный слой объединяют в колбе-концентраторе с предыдущим. Верхний гексановый слой отбрасывают.

Колбу-концентратор помещают в ротационный вакуумный испаритель и упаривают ацетонитрил досуха при температуре 60 °С.

После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры проводят дополнительную очистку экстракта на хроматографической колонке с флорисилом по п. 2.7.3.2.2.

2.7.3.2.2. Очистка экстракта на колонке с флорисилом. Сухой остаток экстракта, находящийся в колбе-концентраторе, растворяют 2,0 мл элюента № 1 (см. п. 2.2) и количественно переносят для очистки в подготовленную хроматографическую колонку.

В хроматографической пробе (пробы воды и почвы, п.п. 2.7.1 и 2.7.2), находящейся в колбе-концентраторе, упаривают ацетон досуха в токе азота при температуре 50 °С. После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры сухой остаток экстракта растворяют 2,0 мл элюента № 1 (см. п. 2.2) и количественно переносят для очистки в подготовленную хроматографическую колонку.

Флумиоксазин элюируют 25 мл элюента № 1 (см. п. 2.2) со скоростью 2—3 мл/мин, собирая элюат в колбу-концентратор емкостью 50 мл. Элюат упаривают в ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре 50 °С.

После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры проводят дополнительную очистку экстракта на хроматографической колонке с силикагелем по п. 2.7.3.2.3.

2.7.3.2.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем. Сухой остаток экстракта, находящийся в колбе-концентраторе, растворяют 2,0 мл

элюента № 2 (см. п. 2.2) и количественно переносят для очистки в подготовленную хроматографическую колонку.

В хроматографической пробе (пробы воды и почвы, п.п. 2.7.1 и 2.7.2), находящейся в колбе-концентраторе, упаривают ацетон досуха в токе азота при температуре 50 °С. После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры сухой остаток экстракта растворяют 2,0 мл элюента № 2 (см. п. 2.2) и количественно переносят для очистки в подготовленную хроматографическую колонку.

Флумиоксазин элюируют 25 мл элюента № 2 (см. п. 2.2) со скоростью 2—3 мл/мин, собирая элюат в колбу-концентратор емкостью 50 мл. Элюат упаривают в ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре 50 °С.

После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры сухой остаток растворяют в 1 мл (при использовании ТИД) или в 2 мл (при использовании ДЭЗ) ацетона и проводят количественное определение флумиоксазина по п. 2.7.6.

2.7.4. Зеленая масса кукурузы

2.7.4.1. Экстракция флумиоксазина.

Аналитическую пробу зеленой массы кукурузы массой 5,0 ± 0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 200 мл, добавляют 100 мл смеси ацетон–дистиллированная вода (70 : 30), слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане по 5 мин два раза. Колбу с пробой закрывают и оставляют на 14—16 ч (на ночь) при комнатной температуре. После этого содержимое колбы встряхивают, подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане по 5 мин два раза и фильтруют через бумажный фильтр белая лента в делительную воронку емкостью 500 мл. Внутренние стенки колбы с пробой ополаскивают 20 мл ацетона и экстрагент фильтруют в делительную воронку.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят 100 мл смеси ацетон–дистиллированная вода (70 : 30) и встряхивают в течение 60 мин. Колбу с пробой закрывают и оставляют на 14—16 ч (на ночь) при комнатной температуре. После этого содержимое колбы встряхивают 30 мин с использованием аппарата и фильтруют через бумажный фильтр белая лента в делительную воронку емкостью 500 мл. Внутренние стенки колбы с пробой ополаскивают 20 мл ацетона и экстрагент фильтруют в делительную воронку.

К объединенному ацетоно-водному экстракту, находящемуся в делительной воронке добавляют 5,0 г натрия хлористого, 150 мл дистиллированной воды и перемешивают содержимое воронки до растворения соли. В делительную воронку добавляют 65 мл дихлорметана и энергично встряхивают содержимое воронки в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой фильтруют со ско-

ростью 1 капля в секунду через слой безводного сульфата натрия (толщина слоя – 2,0—2,5 см), помещенный в воронке для фильтрования на ватный тампон, в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 65 мл дихлорметана. После этого верхний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор помещают в ротационный вакуумный испаритель и упаривают дихлорметан досуха при температуре 50^{0}С.

После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры проводят очистку экстракта на комбинированной хроматографической колонке с флорисилом и силикагелем по п. 2.7.4.2.

2.7.4.2. Очистка экстракта на комбинированной хроматографической колонке с флорисилом и силикагелем.

Сухой остаток экстракта, находящийся в колбе-концентраторе, растворяют 3,0 мл элюента № 3 (см. п. 2.2) и количественно переносят для очистки в подготовленную хроматографическую колонку.

В хроматографической пробе (пробы воды и почвы, п.п. 2.7.1 и 2.7.2), находящейся в колбе-концентраторе, упаривают ацетон досуха в токе азота при температуре 50 °С. После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры сухой остаток экстракта растворяют 3,0 мл элюента № 3 (см. п. 2.2) и количественно переносят для очистки в подготовленную хроматографическую колонку.

Флумиоксазин элюируют 30 мл элюента № 3 (см. п. 2.2) со скоростью 2—3 мл/мин, собирая элюат в колбу-концентратор емкостью 50 мл. Элюат упаривают в ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре 50 °С.

После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры сухой остаток растворяют в 1 мл (при использовании ТИД) или в 2 мл (при использовании ДЭЗ) ацетона и проводят количественное определение флумиоксазина по п. 2.7.6.

2.7.5. Масло соевое

2.7.5.1. Экстракция флумиоксазина.

Аналитическую пробу масла массой 20,0 ± 0,1 г растворяют 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 25 мл ацетонитрила (насыщенного гексаном) и переносят его в воронку. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний ацетонитрильный слой сливают в чистую делительную воронку емкостью 500 мл. Колбу промывают еще 25 мл ацетонитрила (насыщенного гексаном), переносят в воронку (250 мл), содержимое воронки встряхивают, отстаивают и нижний ацетонитрильный слой объединяют с предыдущим. Верхний гексановый слой отбрасывают.

К объединенному ацетонитрильному экстракту, находящемуся в делительной воронке емкостью 500 мл, добавляют 200 мл дистиллированной воды и содержимое воронки перемешивают в течение одной минуты. После этого в воронку добавляют 65 мл дихлорметана и содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой фильтруют со скоростью 1 капля в секунду через слой безводного сульфата натрия (толщина слоя – 2,0—2,5 см), помещенный в воронке для фильтрования на ватный тампон, в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 65 мл дихлорметана. После этого верхний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор помещают в ротационный вакуумный испаритель и упаривают растворители досуха при температуре 60 °С.

2.7.5.2. Очистка экстракта.

После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры проводят очистку экстракта последовательно на хроматографических колонках с флорисилом по п. 2.7.3.2.2 и силикагелем по п. 2.7.3.2.3.

Сухой остаток экстракта после проведения процедур очистки и концентрирования растворяют в 1 мл (при использовании ТИД) или в 2 мл (при использовании ДЭЗ) ацетона и проводят количественное определение флумиоксазина по п. 2.7.6.

2.7.6. Условия хроматографирования

2.7.6.1. При использовании набивной колонки.

Газовый хроматограф с ДПР (ДЭЗ).

Колонка хроматографическая набивная длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм с неподвижной фазой 5 % SE-30 на хроматоне N-Super, 0,125—0,16 мм.

Показания электрометра: 32×10^{10}.

Скорость движения ленты самописца: 0,25 см/мин.

Температура испарителя: 280 °С.

Температура колонки: 260 °С.

Температура детектора: 310 °С.

Расход газа-носителя (азот в/ч): 40 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы: 2 мкл.

Время удерживания флумиоксазина: 3,1 ± 0,2 мин.

Предел детектирования: 0,25 нг.

Линейный диапазон детектирования: 0,5—4,0 нг.

2.7.6.2. При использовании капиллярной колонки.

Газовый хроматограф с ТИД или ДЭЗ.

Колонка хроматографическая капиллярная длиной 5 м и внутренним диаметром 0,53 мм с неподвижной фазой НР-1 (типа SE-30), 2,65 мкм.

Температура колонки с программированием от 120 °С (5 мин) до 280 °С (15 мин) со скоростью 10 °С/мин.

Температура испарителя: 280 °С.

Температура детектора: 300 °С.

Расход газов: газа-носителя (гелий марки «А») – 7 $см^3$/мин, водорода и воздуха к ТИД – 30 и 300 $см^3$/мин соответственно, дополнительного газа (гелий марки «А») к ТИД – 60 $см^3$/мин, дополнительного газа (азот в/ч) к ДЭЗ – 40 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы: 1 мкл.

Время удерживания флумиоксазина: 21,5 ± 0,1 мин.

Предел детектирования: 0,25 нг.

Линейный диапазон детектирования: 0,5—4,0 нг.

2.7.7. Обработка результатов анализа

Содержание флумиоксазина рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V}{H_0 \cdot m}, \text{ где}$$

X – содержание флумиоксазина 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 раствора флумиоксазина, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

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

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 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

5. Разработчики

В. И. Долженко, П. А. Тарарин, Т. А. Маханькова, Л. В. Григорьева, Е. И. Кириленко, С. И. Редюк, Е. И. Кожемякова (ВНИИ защиты растений).

gost.e-ecolog.ru