4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2162—4.1.2176—07

Издание официальное

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О37

О37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 221с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

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

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 14

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Определение остаточных количеств 2,4-Д в масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2162-07.....4
2. Определение остаточных количеств галоксифопа-р-метила и галоксифопа-р в воде, галоксифопа-р в почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, корнеплодах сахарной, кормовой и столовой свеклы, семенах и масле льна, рапса, сои, подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2163-07.....17
3. Определение остаточных количеств дифеноконазола в картофеле, моркови и томатах методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2164-07.....42
4. Определение остаточных количеств зета-циперметрина в семенах рапса, масле рапса (горчицы) методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2165-07.....56
5. Определение остаточных количеств ипродиона в огурцах и томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2166-07.....69
6. Определение остаточных количеств каптана и фолпета в воде, почве, каптана в яблоках, фолпета в клубнях картофеля и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2167-07.....83
7. Определение остаточных количеств клопиралида в капусте, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2168-07.....99
8. Определение остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах столовой и кормовой свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2169-07.....113
9. Определение остаточных количеств прометрина в семенах кориандра методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2170-07.....125
10. Определение остаточных количеств римсульфурона в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2171-07.....138
11. Определение остаточных количеств тау-флувалината в зерне и соломе зерновых культур, в ягодах и соке винограда, зеленой массе пастбищных трав, семенах и масле рапса, сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2172-07.....147
12. Определение остаточных количеств тиаметоксама в луке, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2173-07.....163
13. Определение остаточных количеств фамоксадона в плодах томатов, ягодах винограда, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2174-07.....178
14. Определение остаточных количеств цимоксанила в томатах, винограде, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2175-07.....198
15. Измерение концентраций 2,4 D этилгексилового эфира в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2176-07.....212

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека

Г. Г. Онищенко

« 16 » февраля 2007 г.
Дата введения: с 1 мая 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ГАЛОКСИФОПА-Р-МЕТИЛА И ГАЛОКСИФОПА-Р В ВОДЕ, ГАЛОКСИФОПА-Р В ПОЧВЕ, ЗЕЛЕНОЙ МАССЕ РАСТЕНИЙ, КЛУБНЯХ КАРТОФЕЛЯ, КОРНЕПЛОДАХ САХАРНОЙ, КОРМОВОЙ И СТОЛОВОЙ СВЕКЛЫ, СЕМЕНАХ И МАСЛЕ ЛЬНА, РАПСА, СОИ, ПОДСОЛНЕЧНИКА МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Методические указания
МУК 4.1.2113–07

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в воде Галоксифоп-Р-метила и Галоксифопа-Р в диапазоне 0,001 – 0,02 мг/дм^3 и Галоксифопа – Р в почве, клубнях картофеля в диапазоне 0,005 – 0,1 мг/кг, зеленой массе растений, корнеплодах сахарной, кормовой и столовой свеклы, семенах и масле льна, рапса, сои, подсолнечника в диапазоне 0,01 – 0,2 мг/кг.

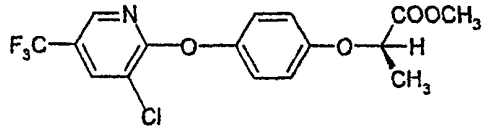
Краткая характеристика препарата.

Фирма производитель: Дау АгроСаенсес

Торговое название: Зеллек – супер

Название действующего вещества по ИСО: Галоксифоп–Р–метил

Название действующего вещества по ИЮПАК: Метиловый эфир П-2 – [4 – (3- хлор – 5 – трифторметилпиридил – 2 – окси)фенокси] пропионовой кислоты



Эмпирическая формула: $C_{16}H_{13}F_3Cl\,NO_4$

Молекулярная масса: 375,7

Химически чистый метиловый эфир представляет собой светлокоричневую или почти бесцветную жидкость.

Давление насыщенного пара: 0,328 мПа (при 25^0C);

Температура кипения : свыше 280^0C;

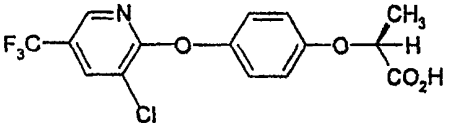
Коэффициент перераспределения октанол/вода: K_{ow} logP =4,00.

Растворимость: в воде – 9,08 мг/л; в ацетоне, циклогексане, дихлорметане, этаноле, метаноле, толуоле, ксилоле свыше 1000 г/л.

В биологических средах легко гидролизуется до соответствующей кислоты. Период полураспада в воде составляет 2 дня, в почве – менее одного дня, в растениях эфир разрушается до кислоты в течение 4 – 8 дней в зависимости от вида растений.

Название действующего вещества по ИСО: Галоксифоп–Р.

Название действующего вещества по ИЮПАК: П-2 – [4 – (3- хлор – 5 – трифторметилпиридил – 2 – окси)фенокси] пропионовая кислота :



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$

Молекулярная масса: 361,7

Химически чистая кислота, белый кристаллический порошок.

Давление насыщенного пара:$3,5*10^{-3}$ мПа (25^0C);

Коэффициент перераспределения октанол/вода: K_{ow} logP =0,27.

Растворимость: в воде – 375 мг/л; в хлористом метиле, ксилоле, ацетоне, этаноле, этилацетате, гексане - свыше 639 г/л.

Краткая токсикологическая характеристика: Галоксифоп Р– метил является умеренно опасным веществом по: пероральной токсичности $ЛД_{50}$ для крыс – 300-623 мг/кг; дермальной токсичности $ЛД_{50}$ для крыс – 2000 мг/кг. Оказывает незначительное раздражение слизистой глаз кроликов. Побочные отрицательные эффекты не обнаружены.

В России установлены следующие гигиенические нормативы для Галаксифоп-Р-метила (по Галоксифопу-Р)

ДСД для человека – 0,0002 мг/кг/сут.

ПДК в воде водоема – 0,001 мг/дм^3

ОДК в почве – 0,15 мг/кг

МДУ (мг/кг): свекла сахарная, подсолнечник (семена), соя (семена) – 0,05 мг/кг; масло растительное, свекла кормовая - 0,05;

ВМДУ(мг/кг): картофель – 0,01 мг/кг.

Область применения препарата.

Галоксифоп-Р – повсходовый гербицид системного действия из группы производных арилоксифеноксипропионовой кислоты. Он замедляет синтез жирных кислот за счет ингибирования ацетилКоА-карбоксилазы. Применяется против однолетних и многолетних злаковых вегетирующих сорняков в посевах двудольных культур.

Производится фирмой Дау АгроСаенсес в виде концентрата эмульсии с содержанием действующего вещества 104 г/л.

Зарегистрирован в России под торговым названием Зеллек-супер, КЭ, (104 г/л к-ты) для борьбы с однолетними и многолетними злаковыми сорняками в посевах рапса, сои, льна, подсолнечника, свеклы сахарной и кормовой, в посевах и посадках сосны и ели в питомниках. Норма расхода препарата от 0,5 до 1 л/га.

1. МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА.

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при

доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений, приведенных в Таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1.

Метрологические параметры для Галоксифопа-Р.

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % P=0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
1	2	3	4	5	6
Вода (кислота)	0,001 – 0,005	100	6	17	20
	0,005– 0,01	100	5	14	18
	0,01 – 0,02	50	4	11	14
Вода (метиловый эфир)	0,001 – 0,005	100	7	20	25
	0,005 – 0,01	100	6	17	20
	0,01 – 0,02	50	5	14	18
Почва	0,005 - 0,01	100	6	17	20
	0,01 – 0,1	50	3	8	10
Зеленая масса растений	0,01 – 0,1	50	7	20	25
Клубни картофеля	0,005 - 0,01	100	6	17	20
	0,01 – 0,1	50	3	8	10
Корнеплоды сахарной, кормовой и столовой свеклы	0,01 – 0,1	50	7	20	25
Семена рапса	0,1 – 1,0	25	3	8	10
Масло рапса	0,1 – 0,2	25	2	6	7
	0,02-0,1	50	3	8	10
Семена подсолнечника	0,01-0,1	50	4	11	14
Масло подсолнечника	0,01-0,1	50	6	17	20

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
Семена сои	0,01-0,1	50	4	8	10
Масло сои	0,1 – 0,2	25	3	8	10
	0,02-0,1	50	2	6	7
Семена льна	0,01-0,1	50	6	17	20
Масло льна	0,1 – 0,2	25	3	8	10
	0,02-0,1	50	3	8	10

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в Таблице 2.

Таблица 2.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для Галоксифопа-Р

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, ±, %
Вода (кислота)	0,001	0,001 - 0,02	94,1	1,49	2,8
Вода (метиловый эфир)	0,001	0,001 - 0,02	92,7	1,74	3,6
Почва	0,005	0,005 - 0,1	89,2	1,24	2,3
Зеленая масса растений	0,01	0,01 - 0,1	85,5	2,53	6,5
Клубни картофеля	0,005	0,005 - 0,1	93,6	1,42	2,8
Корнеплоды сахарной свеклы	0,01	0,01 - 0,1	87,1	3,90	7,3
Семена льна	0,01	0,01 - 0,1	80,2	3,21	5,5
Масло льна	0,02	0,02 – 0,2	81,7	2,9	1,1
Семена сои	0,01	0,01 - 0,1	79,0	1,94	3,3
Масло сои	0,02	0,02 – 0,2	84,1	3,6	1,4
Семена подсолнечника	0,01	0,01 - 0,1	94,6	1,62	3,9
Масло подсолнечника	0.01	0.01 - 0.1	82,3	2,21	3,9
Семена рапса	0,1	0,1 – 1,0	92,9	3,3	1,4
Масло рапса	0,02	0,02 – 0,2	80,4	2,8	1,0

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ.

Метод основан на определении Галоксифопа-Р-метила (вода) и Галоксифопа-Р с помощью газожидкостной хроматографии с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с использованием набивной или капиллярной колонки после экстракции органическим растворителем, очистки экстракта путем двукратного перераспределения вещества из кислой среды в щелочную и на концентрирующих патронах, бутилирования кислоты и очистки бутилированного продукта на колонке с силикагелем.

Идентификация Галоксифопа-Р-метила и Галоксифопа-Р проводится по времени удерживания. Количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, РЕАКТИВЫ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ.

3.1. Средства измерений.

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

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

Колбы мерные на 25, 50, 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц на 10 $мм^3$, ТУ 2.833.106.

Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$, ГОСТ 20292-74.

Хроматограф газовый «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} г/$см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки

Хроматограф газовый «Цвет – 550» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов.

Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы.

Аналитический стандарт Галоксифопа-Р с содержанием 99,8% д.в. (фирма Дау АгроСаенсес).

Аналитический стандарт метилового эфира Галоксифопа–Р с содержанием д.в. 99,8% (фирма Дау АгроСаенсес).

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон х.ч., ТУ 6-09-3513-86.

Ацетонитрил, ТУ 6-09-3534-87.

н-Бутанол, х.ч., ГОСТ 6006-78, свежеперегнанный.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78.

Гелий, очищенный марки "А", ТУ 51-940-80.

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

Кислота серная – 4Н водный раствор.

Кислота соляная концентрированная, х.ч., ГОСТ 3118-77.

Метанол, ГОСТ 6995-77

Насадки для колонки готовые: 5% ХЕ – 60 на Интертоне – Супер, размер частиц 0,12 – 0,16 мм, Хемапол, Чехия.

3% OV – 17 на Интертоне – Супер, размер частиц – 0,16 – 0,20 мм, Хемапол, Чехия.

Натрия гидроокись, х.ч. ГОСТ 4328 – 77, 5

Натрия гидроокись - 20% водный раствор.

Натрия бикарбонат, х.ч., ГОСТ 4201.

Натрия бикарбонат–5% водный раствор

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

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Натрия хлорида насыщенный водный раствор.

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

Силикагель Л 100/250 меш, Хемапол, Чехия.

Спирт этиловый, ректифицированный, ТУ 6-09-1710-77.

Хлороформ, ГОСТ 2-015-74.

Этиловый эфир уксусной кислоты, ч.д.а., ГОСТ 22300-76.

Стандартный раствор Галоксифопа-П в этаноле – 1 мг/ $см^3$ (хранить в холодильнике, срок годности 120 суток).

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы.

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

Аппарат для встряхивания проб АВУ-1, ТУ 64-1-1081-73.

Баня водяная, ТУ 46 – 22 – 603 – 75.

Блок нагревательный, сухой с регулируемой температурой с пределом 100° С, Dri-Block, DB-3, фирма Techna (Cambridge) Limited, Великобритания.

Вакуумный насос масляный, тип ВН-461-М.

Ванна ультразвуковая "Серьга", ТУ 3.836.008.

Воронки химические для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Воронки делительные на 250 и 500 $см^3$, ГОСТ 10054-75.

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi или ИР-1М, ТУ 25-11-917-74 с водяной баней.

Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 $см^3$, КПШ-100, КПШ-250, ГОСТ 10394-72.

Концентраторы грушевидные (конические) 250 мл, ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая НР-1, 100% метилсиликон, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирмы Хьюлетт Паккард.

Колонки хроматографические для колоночной хроматографии, стеклянные или пластиковые, длина 150 - 250 мм, диаметр 15 мм.

Колонка хроматографическая стеклянная для ГЖХ, длина 2 и 3 м, внутренний диаметр 3 мм.

Насос вакуумный диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

Мельница лабораторная электрическая, ТУ 46-22-236-84, или аналогичная.

Стаканы стеклянные на 100 $см^3$, ГОСТ 6236-72.

Бумага универсальная индикаторная. ТУ-6-091181-76.

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

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ.

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

-процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$С и относительной влажности не более 80%.

-выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ.

7.1. Приготовление рабочих растворов

7.1.1. Приготовление подкисленного ацетонитрила.

1 дм^3 ацетонитрила наливают в колбу объемом 1,5 дм^3. К ацетонитрилу пипеткой добавляют концентрированную соляную кислоту до pH ≈ 1.

7.1.2. Приготовление раствора для бутилирования.

В мерную колбу объемом 100 см^3 наливают 50 см^3 предварительно перегнанного н-бутанола и осторожно приливают туда 2 см^3 концентрированной серной кислоты. Раствор

перемешивают и доводят объем до метки бутанолом. Бутилирующую смесь хранят под тягой в течение одного месяца. Перед приготовлением раствора н-бутанол перегоняют.

7.1.3. Приготовление 4н раствора серной кислоты.

Раствор готовят под тягой, строго соблюдая технику безопасности.

В мерную колбу объемом 1 дм^3 наливают 500 см^3 и туда осторожно приливают 112 см^3 концентрированной серной кислоты. Внимание! Происходит разогревание жидкости! Раствор осторожно перемешивают и добавляют около 150 см^3 воды. Когда раствор остынет, его доводят водой до метки.

7.4.4. Приготовление 5% раствора гидрокарбоната натрия.

В стакан на 500 см^3 помещают 50 г гидрокарбоната натрия. Приливают около 200 см^3 воды и растворяют осадок, выдерживая стакан в ультразвуковой ванне и помешивая стеклянной палочкой. Раствор переливают в мерную колбу на 1 дм^3. При необходимости процедуру повторяют. После полного растворения осадка раствор в колбе доводят водой до 1 дм^3.

7.1.5. *Приготовление 4% раствора соляной кислоты в метаноле.*

В мерную колбу на 100 см^3 добавляют небольшое количество метанола, к нему аккуратно приливают 4 см^3 концентрированной соляной кислоты, после чего доводят раствор метанолом до метки.

7.1.6. Приготовление стандартных растворов.

50 мг Галоксифопа-Р (аналитического стандарта) взвешивают в мерной колбе вместимостью 50 см^3, растворяют навеску в этаноле и доводят объем до метки этанолом (стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/см^3). Раствор хранится в холодильнике не более 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора №1 этанолом готовят стандартный раствор № 2 с концентрацией 10,0 мкг/см^3, который может храниться в холодильнике не более 30 суток.

Таким же образом готовят стандартные растворы метилового эфира Галоксифопа-Р для анализа воды, растворяя его в гексане

7.1.7. Приготовление охлаждающей смеси.

33 г хлорида натрия растворяют в 100 см^3 воды, в раствор добавляют лед до насыщения.

7.1.8. Приготовление 20 %-ного водного раствора гидроокиси натрия.

В стакане объемом 1 $дм^3$ взвешивают 200 г гидроокиси натрия, приливают 500 $см^3$ воды и растворяют осадок при постоянном помешивании. После охлаждения до комнатной температуры раствор переносят в мерную колбу объемом 1 $дм^3$ и доводят объем раствора водой до метки.

7.1.9. Приготовление 5 %-ного водного раствора бикарбоната натрия.

В стакане объемом 400 $см^3$ взвешивают 50 г бикарбоната натрия, приливают 200 $см^3$ воды и растворяют осадок при постоянном помешивании. После охлаждения до комнатной температуры раствор переносят в мерную колбу объемом 1 $дм^3$ и доводят объем раствора водой до метки.

7.2. Подготовка патрона Диапак Амин для очистки проб семян и масла рапса, масла сои и льна.

7.2.1. Кондиционирование патронов. Патроны промывают 10 $см^3$ ацетона.

7.2.2. Проверка хроматографического поведения Галоксифопа-Р на патронах Диапак Амин.

В концентратор вносят 1 $см^3$ стандартного раствора Галоксифопа-Р в этаноле с концентрацией 1 мкг/$см^3$, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35^{o}С. Добавляют в концентратор 10 $см^3$ ацетона, обмывают стенки концентратора, наносят на патрон и пропускают со скоростью не более 2 $см^3$/мин, не допуская высыхания поверхности патрона. Смыв отбрасывают. Промывают патрон еще одной порцией ацетона 10 $см^3$, смыв отбрасывают.

Элюируют Галоксифоп-Р, пропуская через патрон 3-4 порции 4% соляной кислоты в метаноле, по 5 $см^3$ каждая и собирая их в отдельные концентраторы емкостью 100 $см^3$. Собранные фракции выпаривают досуха. Сухой остаток в концентраторах переносят в виалу тремя порциями эфира по 3 $см^3$ и отдувают в токе теплого воздуха.

После этого проводят бутилирование, как указано в п. 7.5. Из верхнего гексанового слоя отбирают аликвоту 1 $мм^3$ и вводят в капиллярный хроматограф. После введения всех проб в хроматограф рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смыва с патрона и необходимый объем элюата.

7.3. Приготовление колонки с силикагелем для очистки бутилированного продукта.

7.3.1. Подготовка и кондиционирование колонки с силикагелем.

В стеклянную или пластмассовую колонку длиной 15 см, диаметром 1,5 см помещают на дно чистую стекловату и заполняют ее 3,5 г силикагеля Л 100/250 меш, уплотняя путем вибрации колонки. На слой силикагеля наносят слой безводного сернокислого натрия толщиной 1 см. За день до определения промывают заполненную колонку 40 $см^3$ 8% раствора этилацетата в н-гексане со скоростью 2 – 3 капли в секунду. После этого колонка готова к работе.

7.3.2. Проверка хроматографического поведения бутилового эфира Галоксифопа – Р.

В подготовленную колонку вносят 4 $см^3$ стандартного раствора бутилового эфира Галоксифопа–Р с концентрацией 1 мкг/ $см^3$ (раствор № 3, раздел 7.5.). Промывают колонку 10 $см^3$ н-гексана со скоростью 2 – 3 капли в секунду, не допуская осушения верхнего края адсорбента. После этого последовательно пропускают через колонку 5 – 6 порций 8% раствора этилацетата в н-гексане по 5 $см^3$ каждая, собирая их в отдельные емкости. Собранные фракции выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 1 – 2 $см^3$ н-гексана и вводят в хроматограф с насадочной колонкой 5 $мм^3$ пробы или 1 $мм^3$ с капиллярной колонкой. Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюата.

Примечание: Хроматографическое поведение Галоксифопа Р на колонке обязательно проверяют при отработке методики и каждый раз при использовании навой партии силикагеля.

7.4. Подготовка и кондиционирование насадочной колонки.

Готовую насадку (5% ХЕ – 60 или 3% OV – 17 на Интертоне – Супер) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 240^{0}С или 280^{0}С в течение 8 – 10 часов.

7.5. Бутилирование Галоксифопа-Р из стандартного раствора.

Для приготовления градуировочных растворов отбирают 1 $см^3$ стандартного раствора № 2 (концентрация – 10 мкг/$см^3$) в виалу и удаляют растворитель током теплого воздуха. К сухому остатку в виале добавляют 1 $см^3$ 2% раствора концентрированной серной кислоты в бутаноле. Плотно закрывают виалу крышкой и помещают в блок для виал, нагретый до 100^0 С. Бутилирование проводят в течение 30 минут. Далее виалу охлаждают до комнатной температуры и добавляют в нее 10 $см^3$ гексана и 20-25 $см^3$ дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают и выстаивают до полного разделения фаз. Верхний гексановый слой используют для приготовления стандартных растворов, которые применяют при построении

градуировочного графика. Концентрация Галоксифопа-Р в гексановом растворе составляет 1,0 мкг/см^3 (раствор № 3).

7.6. Приготовление градуировочных растворов.

Методом последовательного разбавления раствора Галоксифопа-Р № 3 гексаном в мерных колбах готовят рабочие растворы с концентрациями: 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 мкг/см^3, которые могут храниться в холодильнике не более 10 сут.

Из раствора Галоксифоп-Р-метила с концентрацией 10мкг/см^3 (раздел 7.1.6) готовят последовательным разбавлением гексаном в мерных колбах стандартные растворы с концентрациями: 0,1; 0,05; 0,025; 0,01 и 0,005 мкг/см^3.

7.7. Установление градуировочной характеристики

7.7.1. Галоксифоп-Р. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Галоксифопа-Р в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 (капиллярная колонка) или 5 мм^3 (набивная колонка) каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ от концентрации Галоксифопа-Р в растворе в мкг/см^3.

7.7.2. Галоксифоп-Р-метил. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Галоксифоп-Р-метила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,1; 0,05; 0,025; 0,01 и 0,005 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 (капиллярная колонка) или 5 мм^3 (набивная колонка) каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ от концентрации Галоксифоп-Р-метила в растворе в мкг/см^3.

8. ОТБОР ПРОБ И ХРАНЕНИЕ.

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 г., а также в соответствии с ГОСТ 26766-85, 1722-85 «Свекла столовая свежая. ТУ», ГОСТ 28736-90 «Корнеплоды кормовые», ГОСТ 7176-85 «Картофель свежий продовольственный заготовляемый и поставляемый. ТУ», ГОСТ 27978-88 «Корма зеленые. ТУ», ГОСТ 22391-89 «Подсолнечник. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ 1129-93 «Масло подсолнечника. ТУ», ГОСТ 7825-96 «Масло соевое. ТУ», ГОСТ 8988-77 «Масло рапсовое. ТУ», ГОСТ 5791-81 «Масло льняное техническое. ТУ», ГОСТ 10852-86 «Семена масличные. Правило приемки и методы отбора проб».

Отобранные пробы воды, сырой почвы и продукции с высокой влажностью хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре не выше $+4^0$С не более 3-х суток.

Для длительного хранения пробы почвы подсушиваются при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в течение года.

Для длительного хранения растительные образцы замораживаются и хранятся в холодильнике при -18^0 С до 2-х лет.

Семена масличных культур, подсушенные до стандартной влажности, хранят в тканевых мешочках, в сухом, защищенном от света месте при комнатной температуре не более 6-ти месяцев. Влажные семена замораживают и хранят в морозильной камере при – 14° С до 1 года.

Пробы масла хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 0- 4° С в течение 10 суток.

Перед анализом аналитическую пробу воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр, сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,1 мм, свежие клубни картофеля и корнеплоды свеклы растирают на терке; семена измельчают на мельнице; растительный материал режут ножом на кусочки длиной не более 0,5 см.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЙ.

9.1. Вода.

9.1.1. Экстракция и очистка экстракта.

Из средней пробы воды отбирают 50 $см^3$, помещают в делительную воронку, подщелачивают 5% раствором бикарбоната натрия до pH 8 – 9, добавляют 20 $см^3$ н-гексана и встряхивают 2 минуты. После разделения слоев верхнюю водную фазу сливают в стакан, а гексан собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фазу возвращают в воронку и экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 10 $см^3$ гексана. Гексановые фракции объединяют в концентраторе и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30^{0}С. Водную фазу возвращают в воронку.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 5 $см^3$ гексана. Для определения концентрации метилового эфира Галоксифопа–Р вводят 5 $мм^3$ пробы (набивная колонка) или 1 $мм^3$ (капиллярная колонка) в хроматограф.

Оставшуюся в делительной воронке водную фазу подкисляют 4Н серной кислотой до pH 2 – 3. Прибавляют в воронку 20 $см^3$ диэтилового эфира, встряхивают воронку 2 мин и после расслоения фаз сливают эфирный слой в отдельную посуду. Эфирную фракцию возвращают в воронку и повторяют экстракцию еще два раза по 10 $см^3$ эфира каждый раз, водную фазу отбрасывают.

Эфирные экстракты объединяют и переносят в чистую делительную воронку объемом 250 $см^3$. В воронку прибавляют 20 $см^3$ 5% водного раствора бикарбоната натрия (pH раствора должна быть 8 –9), встряхивают содержимое в течение 2 мин. После разделения слоев водную фазу переносят в химический стакан объемом 100 $см^3$, а эфирную фракцию отбрасывают. В стакан осторожно добавляют 4 Н серную кислоту до pH 2 – 3. Жидкость перемешивают стеклянной палочкой до полного прекращения выделения пузырьков углекислого газа.

Раствор из стакана переносят в делительную воронку на 250 $см^3$, обмывая стакан 20 $см^3$ эфира, и встряхивают воронку 2 минуты. После разделения фаз водную фазу переносят в химический стакан объемом 100 $см^3$, а эфирный слой переносят в конический концентратор, пропуская его через безводный сернокислый натрий. Повторяют экстракцию дважды порциями эфира по 10 $см^3$. Эфирные экстракты объединяют и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30^{0}С (последние капли удаляют в токе теплого воздуха). Водную фракцию отбрасывают.

9.1.2. Бутилирование.

К сухому остатку в виале добавляют 1 $см^3$ 2% раствора концентрированной серной кислоты в бутаноле. Плотно (!) закрывают виалу пробкой и нагревают в сухом блоке при 100^0 С в течение 30 минут. По прохождению времени виалу охлаждают при комнатной температуре. После охлаждения добавляют в виалу 5 $см^3$ гексана и 25 $см^3$ дистиллированной воды, встряхивают 3 минуты. После разделения слоев вводят в хроматограф 5 $мм^3$ гексановой фракции (набивная колонка) или 1 $мм^3$ (капиллярная колонка).

9.2. Почва.

9.2.1. Экстракция.

Навеску, соответствующую 25 г воздушно-сухой почвы, помещают в коническую колбу объемом 250 $см^3$, равномерно смачивают 10 $см^3$ 20% водного раствора едкого натра, перемешивают и выдерживают 20 мин.

Добавляют в колбу 50 $см^3$ этанола, встряхивают на приборе для встряхивания в течение часа и оставляют на ночь (влажную почву гомогенизируют предварительно с этанолом в течение 2 мин. на гомогенизаторе при 5000 об/мин.). После выдерживания в течение ночи экстракт отфильтровывают методом декантации через фильтр «синяя лента». Повторяют экстракцию с 40 $см^3$ этанола в течение 1 часа, экстракты объединяют. При анализе почв с содержанием гумуса более 2,5% в качестве экстрагента используют ацетон.

9.2.2. Предварительная очистка экстракта. Отбирают 20 $см^3$ раствора из объединенного экстракта и помещают в делительную воронку на 250 $см^3$. Добавляют 25 мл дистиллированной воды, 10 $см^3$ насыщенного раствора NaCl и при перемешивании подкисляют раствор 4н серной кислотой до pH 2 – 3 по универсальному индикатору.

Прибавляют в воронку 20 $см^3$ диэтилового эфира, встряхивают воронку 2 мин и после расслоения фаз водную фазу переносят в химический стакан объемом 100 $см^3$ и сливают эфирный слой в отдельную посуду. Повторяют экстракцию еще два раза по 10 $см^3$ эфира каждый раз, водную фазу отбрасывают.

Эфирные экстракты объединяют и переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$. В воронку прибавляют 20 $см^3$ 5% водного раствора бикарбоната натрия (pH раствора должна быть 8 –9), встряхивают содержимое в течение 2 мин. После разделения слоев жидкости эфирную фракцию отбрасывают, а водную фазу переносят в химический стакан объемом 100

$см^3$. В стакан осторожно добавляют 4 Н серную кислоту до pH 2 – 3. Жидкость перемешивают стеклянной палочкой до полного прекращения выделения пузырьков углекислого газа.

Раствор переносят в делительную воронку на 250 $см^3$, обмывая стакан 20 $см^3$ эфира, и встряхивают воронку 2 минуты. После разделения фаз эфирный слой переносят в концентратор, пропуская его через безводный сернокислый натрий. Повторяют экстракцию дважды порциями эфира по 10 $см^3$. Эфирные экстракты объединяют и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30^0С, последние капли удаляют в токе теплого воздуха.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 3 $см^3$ эфира и эфирную фракцию переносят в виалу для бутилирования. Концентратор обмывают еще двумя порциями эфира и эфирные фракции объединяют в виале. Объединенный эфирный раствор в виале выпаривают в токе теплого воздуха или азота досуха.

9.2.3. Бутилирование.

К сухому остатку в виале добавляют 1 $см^3$ 2% раствора концентрированной серной кислоты в бутаноле. Плотно (!) закрывают виалу пробкой и нагревают в сухом блоке при 100^0С в течение 30 минут. По прохождению времени виалу охлаждают при комнатной температуре. После охлаждения добавляют в виалу 5 $см^3$ гексана и 25 $см^3$ дистиллированной воды, встряхивают 3 минуты. После разделения фаз 4 $см^3$ гексановой фракции (верхней) осторожно отбирают пипеткой и переносят на колонку с силикагелем для очистки.

9.2.4. Очистка бутилированного экстракта.

В подготовленную по пункту 7.3.1 колонку вносят 4 $см^3$ гексанового экстракта. Прибавляют последовательно 10 $см^3$ гексана и 5 $см^3$ 8% раствора этилацетата в н-гексане, элюируют их из колонки со скоростью 2 – 3 капли в секунду. Элюат отбрасывают. Затем пробу элюируют 20 $см^3$ 8% раствора этилацетата в н-гексане. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 2 $см^3$ гексана и вводят в хроматограф 5 $мм^3$ образца (набивная колонка) или 1 $мм^3$ (капиллярная колонка).

9.3. Клубни картофеля и корнеплоды сахарной, кормовой и столовой свеклы.

9.3.1. Экстракция и очистка экстракта.

Из растертого на терке среднего образца клубней картофеля или корнеплодов свеклы взвешивают аналитическую пробу 10 г в конической колбе объемом 250 $см^3$. Прибавляют в колбу 50 $см^3$ водноспиртового раствора гидроксида натрия. Закрывают колбу пробкой и встряхивают ее в течение 2 час. Экстракт фильтруют методом декантации через плотный

фильтр «синяя лента» (или центрифугируют) и добавляют к навеске еще одну 50 см^3 порцию водноспиртового раствора гидроксида натрия. Встряхивают образец 30 минут, экстракт фильтруют и объединяют с предыдущим.

Далее поступают, как указано в разделах 9.2.2.; 9.2.3 и 9.2.4 (почва).

9.3. Зеленая масса.

К навеске 10 г измельченной зеленой массы добавляют 50 см^3 водноспиртового раствора щелочи, встряхивают 1 час, затем отфильтровывают в колбу через плотный фильтр (синяя лента) методом декантации, не перенося массу на фильтр. Навеску еще раз заливают 50 см^3 водноспиртового раствора щелочи, встряхивают 1 час и отфильтровывают в ту же колбу. Экстракты объединяют и далее анализируют экстракт, как указано в разделах 9.2.2.; 9.2.3 и 9.2.4 (почва).

9.4. Семена льна и сои.

Навеску 10 г измельченных семян помещают в колбу объемом 250 см^3, приливают 50 см^3 водноспиртового раствора щелочи, встряхивают 2 часа и оставляют на ночь. На следующий день встряхивают колбу еще 1-го часа и экстракт фильтруют, осторожно отжимая стеклянной палочкой, через плотный (!) фильтр (синяя лента).

Переносят 10 см^3 экстракта в колбу объемом 100 см^3, добавляют 25 см^3 дистиллированной воды, 10 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия и доводят pH раствора до 9, добавляя 25 – 30 см^3 5% раствора бикарбоната натрия. Колбу помещают в ледяную баню с температурой –6 – 8^{0}С на 15 – 20 минут. После охлаждения раствор фильтруют в чистую делительную воронку через плотный фильтр и подкисляют 4н серной кислотой до pH 2 –3. Далее анализируют экстракт, как указано в разделах 9.2.2.; 9.2.3 и 9.2.4 (почва).

9.5. Семена и масло подсолнечника.

Навеску 10 г измельченных семян или масла помещают в колбу объемом 250 см^3, приливают 50 см^3 водноспиртового раствора щелочи, встряхивают 1 час и оставляют на ночь. Затем встряхивают колбу еще 1 час и экстракт фильтруют через плотный фильтр «синяя лента».

Экстракт из масла переносят в делительную воронку и нижний водный слой сливают в стакан объемом 100 см^3.

Отбирают 10 см^3 экстракта в делительную воронку, добавляют 25 см^3 дистиллированной воды, 10 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия и доводят pH раствора до 8 – 9 прибавлением 5% раствора бикарбоната натрия. Прибавляют 20 см^3 н-гексана и встряхивают

воронку 2 минуты. После разделения фаз гексановый слой отбрасывают. Повторяют очистку экстракта н-гексаном еще дважды по 20 см^3, отбрасывая гексановую фракцию.

Переносят водную фазу в колбу емкостью 100 см^3, ополаскивая посуду раствором бикарбоната натрия, и колбу помещают в ледяную баню с температурой –6 – 8^{0}С на 15 – 20 минут. После охлаждения раствор фильтруют в чистую делительную воронку через плотный фильтр и подкисляют 4Н серной кислотой до pH 2. Далее анализируют экстракт, как указано в разделах 9.2.2.; 9.2.3 и 9.2.4 (почва).

Примечание: При анализе семян льна бутиловый эфир элюируют из колонки 30 см^3 8% раствора этилацетата в гексане, вместо указанных 20 см^3.

9.6. Семена рапса.

9.6.1. Экстракция

Навеску измельченных семян рапса 10 г помещают в полипропиленовую банку объемом 250 см^3, добавляют 50 см^3 подкисленного ацетонитрила и встряхивают смесь на встряхивателе в течение 45 минут. По окончании встряхивания экстракт фильтруют в концентратор емкостью 250 см^3 через воронку с бумажным фильтром. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 50 см^3 подкисленного ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 30 минут. Из объединённого экстракта отбирают аликвоту 10 см^3 и выпаривают её на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35°С до капель масла.

9.6.2. Очистка экстракта перераспределением в система несмешивающихся растворителей.

Остаток в концентраторе, полученный по разделу 9.6.1, разводят в 5 см^3 ацетона, ополаскивают стенки концентратора, добавляют 50 см^3 5% раствора гидрокарбоната натрия и переносят водную фазу в делительную воронку.

Добавляют в воронку 5 г хлористого натрия и 20 см^3 гексана, интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний водный слой сливают в тот же концентратор, а верхний гексановый отбрасывают. Водную фракцию возвращают в делительную воронку. Очистку повторяют еще дважды, используя для этого каждый раз 20 см^3 гексана.

Водную фракцию переносят в ту же делительную воронку, подкисляют 4н серной кислотой до pH=1, дегазируют, добавляют 30 см^3 эфира и интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин.

После разделения слоёв нижний водный слой сливают в стакан, а верхний эфирный собирают в чистый концентратор емкостью 250 см^3, пропуская через слой безводного суль-

фата натрия.. Повторяют экстракцию еще два раза тем же объемом эфира. Объединенный экстракт выпаривают при температуре не выше 35^{0}С досуха. Водную фракцию отбрасывают.

9.6.3. Очистка экстракта на патроне Диапак Амин.

Сухой остаток в концентраторе, полученный по разделу 9.6.2., растворяют в 10 см^3 ацетона и наносят на подготовленный патрон (раздел 7.2.1.). Патрон промывают 10 см^3 ацетона, элюат отбрасывают. Далее элюируют Галоксифоп-Р 10 см^3 4% соляной кислоты в метаноле, собирая элюент в концентратор, и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35^{0}С досуха. Сухой остаток в концентраторе переносят в виал тремя порциями эфира по 3 см^3 и отдувают в токе теплого воздуха.

9.6.4. Бутилирование

К сухому остатку в виале добавляют 1 см^3 2% раствора концентрированной серной кислоты в бутаноле. Плотно закрывают виалу крышкой и помещают в блок для виал, нагретый до 100^{0}С. Бутилирование проводят в течение 30 минут. Далее виалу охлаждают до комнатной температуры и добавляют в виалу 10 см^3 гексана и 20-25 см^3 дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают и после разделения фаз из верхнего гексанового слоя аликвоту 1 мм^3 вводят в хроматограф.

9.7. Масло рапса, сои, льна.

Навеску масла 10 г растворяют в 100 см^3 гексана и переносят в делительную воронку. Добавляют в делительную воронку 100 см^3 ацетонитрила и встряхивают смесь в течение 2 минут. После полного разделения слоев нижний (ацетонитрильный) слой собирают в концентратор 250 см^3. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 60 см^3 ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 2 минут. Из объединённого экстракта отбирают аликвоту ½ часть и выпаривают её на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35°С до капель масла.

Далее проводят анализ, как указано в разделах 9.6.2.; 9.6.3 и 9.6.4.

9.8. Условия хроматографирования.

Хроматограф «Цвет – 550» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов. Рабочая шкала электрометра 16*10^{10} и 8*10^{10}. Скорость движения ленты самописца 240 мм/час.

Колонка стеклянная, спиральная, длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм. Носитель – Интертон – супер 80 – 100 меш., неподвижная фаза – 5% ХЕ – 60.

Температура термостата колонки – 210^{0}С, детектора – 300^{0}С, испарителя – 250^{0}С.

Скорость газ-носителя 30 $см^3$/мин.

Объем пробы, вводимый в испаритель – 5 $мм^3$. Абсолютное время удержания бутилового эфира Галоксифопа–Р – 3 мин. 50 сек. Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,025 – 0,5 нг.

Альтернативная фаза: 3% OV – 17 на Интертоне. Длина колонки 3 метра.

Температура термостата колонки – 250^{0}С, детектора – 340^{0}С, испарителя – 270^{0}С.

Абсолютное время удерживания бутилового эфира Галоксифопа–Р – 2 мин. 58 сек.

Каждую анализируемую пробу вводят 3 раза и вычисляют среднюю высоту пика. Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией 0,1 мкг/ $см^3$, разбавляют.

Газовый хроматограф «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} г/$см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая HP-1, Methyl Siloxane, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 320^{0}С, испарителя – 260^{0}С, колонки 220^{0}С.

Газ 1: тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость 20 см/с, давление 101,8 кПа.

Газ 2 (гелий) – 30 $см^3$/мин: расход 0,5 $см^3$/мин, сброс 1:60.

Газ 3 (азот, поддув детектора) – 45 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания Галоксифопа-Р - 9 мин 38 сек.

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

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

Образцы дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Галоксифопа-Р 0,1 мкг/$см^3$ соответственно разбавляют.

Количественное определение Галоксифопа-Р проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов Галоксифопа-Р с концентрацией 0,005 – 0,1 мкг/$см^3$.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.

Содержание Галоксифопа-Р-метила и Галоксифопа-Р в воде, Галоксифопа-Р в почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, корнеплодах сахарной, кормовой, столовой

свеклы, семенах и масле льна, рапса, сои, подсолнечника рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

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

X - содержание гербицида в пробе, мг/кг;

H_1 - высота пика образца, мм;

H_0 - высота пика стандарта, мм;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования (см^3);

m - масса или объем анализируемого образца, г или см^3.;

P - содержание Галоксифопа – Р или его метилового эфира в аналитическом стандарте, %;

D - фактор разбавления, учитывающий взятие аликвот в ходе определения.

11. ПРОВЕРКА ПРИЕМЛИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r \qquad (1)$$

где X_1, X_2- результаты параллельных определений, мг/кг;

r- значение предела повторяемости (таблица 1), при этом $r = 2.8\ \sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/кг при вероятности P= 0.95,

где $\bar{X}$- среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

δ - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

В случае если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание вещества в пробе менее 0,01мг/кг»*

* - 0.01 мг/кг - предел обнаружения.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ.

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д = \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'},$$

где, $\pm \Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm \Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг, при этом:

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$,

где Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

δ - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X'} - \overline{X} - C_д,$$

где $\overline{X'}$, $\overline{X}$, $C_д$ среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\overline{X'}} + \Delta^2_{л,\overline{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости:

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R \qquad (3)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;

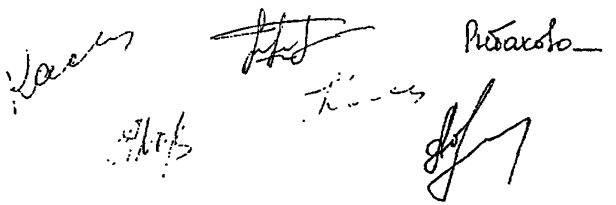
R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

14. РАЗРАБОТЧИКИ.

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

Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (495) 976-37-68, факс: (495) 976-43-26.



gost.e-ecolog.ru