Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств химических веществ в объектах окружающей среды, атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и сельскохозяйственной продукции

Сборник методических указаний МУК 4.1.1960, 4.1.1961, 4.1.1963—4.1.1980—05

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств химических веществ в объектах окружающей среды, атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и сельскохозяйственной продукции: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007.—196 с.

1. Разработаны Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Токсикология пестицидов и агрохимикатов» (Калинин В. А., Калинина Т. С., Рыбакова О. И., Калинин А. В.).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно – гигиеническому нормированию Минздрава России (протокол № 1 от 31 марта 2005 г.).

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 21 апреля 2005 г.

4. Введены в действие с 1 июля 2005 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

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

Содержание

Измерение концентраций Пропетамфоса методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1960—05 5
Определение остаточных количеств дифеноконазола в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1961—05 11
Определение остаточных количеств лямбда-Цигалотрина в корнеплодах моркови и луке-репке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1963—05 20
Определение остаточных количеств 3-гидроксикарбофурана (основного метаболита карбофурана) в корнеплодах и зелёной массе сахарной свёклы, в семенах и масле рапса (горчицы) методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1964—05 29
Определение остаточных количеств флутриафола в плодах яблони, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1965—05 39
Определение остаточных количеств протиоконазола по его основному метаболиту протиоконазол-дестио в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1966—05 47
Определение остаточных количеств крезоксим-метила в огурцах, томатах, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1967—05 57
Определение остаточных количеств имазетапира в воде, почве, семенах и масле сои методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1968—05 67
Определение остаточных количеств ацетохлора в ботве, корнеплодах сахарной свеклы и корнеплодах моркови методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1969—05 77
Определение остаточных количеств фипронила и его метаболитов (МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136) в зеленой массе пастбищных трав методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1970—05 84
Определение остаточных количеств хлорпрофама в картофельных чипсах методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1971—05 93
Определение остаточных количеств метрибузина в воде, почве, томатах и картофеле методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1972—05 103
Определение остаточных количеств эпоксиконазола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1973—05 113
Определение остаточных количеств пираклостробина в зерне, соломе, зеленой массе и зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1974—05 122

Определение остаточных количеств метсульфурон-метила в семенах, масле и соломке льна методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1975—05 135
Определение остаточных количеств клопиралида в семенах, масле и соломке льна, в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1976—05 146
Определение остаточных количеств имидаклоприда в яблоках, капусте, ботве и корнеплодах свеклы, семенах кукурузы, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1977—05 158
Определение остаточных количеств глифосата в зерне и масле сои, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1978—05 169
Измерение концентраций протиоконазола в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1979—05 181
Определение остаточных количеств протиоконазола и его основного метаболита протиоконазола-дестио в воде, протиоконазола и протиоконазола-дестио по метаболиту протиоконазолу-дестио в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1980—05 190

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
21 апреля 2005 г.
Дата введения: 1 июля 2005 г.

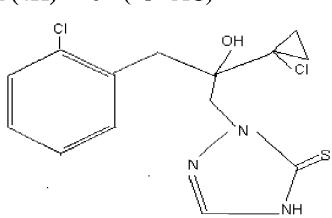
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств протиоконазола и его основного метаболита протиоконазола-дестио в воде, протиоконазола и протиоконазола-дестио по метаболиту протиоконазолу-дестио в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1980—05

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации протиоконазола и его основного метаболита протиоконазола-дестио в воде в диапазоне 0,0005—0,01 мг/дм^3, протиоконазола и протиоконазола-дестио по метаболиту протиоконазолу-дестио в почве в диапазоне 0,01—0,2 мг/кг.

2-[(RS)-2-гидрокси-2-(1-хлорциклопропил)-3-(2-хлорфенил) пропил] -2Н-1,2,4-триазол-3(4Н)-тион (IUPAC)



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{15}Cl_2N_3OS$.
Молекулярная масса 344,3.

Белое или светло-бежевое твердое вещество без запаха. Температура плавления: 139,1—144,5 °С. Давление паров при 20 °С: $<<4x10^{-7}$ Па. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = 4,16 (pH 4), 3,82 (pH 7) и 2,0 (pH 9). Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: ацетон – более 250, этилацетат – более 250, дихлорметан – 88, ацетонитрил – 69; растворимость в воде – 0,005 (pH 4), 0,3 (pH 8) и 2,0 (pH 9).

Вещество стабильно при хранении на воздухе, а также в кислой (DT_{50} = 120 дней) и щелочной (DT_{50} >1 года) средах. В присутствии света в водных фотолитических условиях протиоконазол достаточно быстро деградирует с периодом полураспада 47,7 часа. Основным продуктом фотодеградации является протиоконазол-дестио, его содержание составляет до 56 %.

В почве в полевых условиях протиоконазол подвергается быстрой деградации, $ДТ_{50}$ составляет 1,3—2,8 дней (в среднем 1,7 дней), $ДТ_{90}$ – 4,4—9,3 дня (в среднем 5,8 дней). Отмечена заметная сорбция протиоконазола почвой. Основным почвенным метаболитом является протиоконазол-дестио. $ДТ_{50}$ протиоконазола-дестио в почве в полевых условиях составляет 16,3—72,3 дня (в среднем 42 дня), $ДТ_{90}$ – 54,1-240 дня (в среднем 140 дней). Протиоконазол-дестио детектирован на пределе обнаружения (6 мкг/кг) в 10—20 см слое. Максимальные его уровни наблюдались в период от 1 до 28 дней после применения, полное исчезновение (менее 6 мкг/кг) после 55—240 дней.

Краткая токсикологическая характеристика

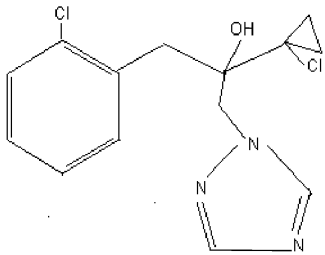
Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 6 200 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 4 990 мг/м^3 воздуха.

Протиоконазол не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз.

Основной метаболит протиоконазола: протиоконазол-дестио (SXX 0665)

α – (1-хлорциклопропил)- α - (2-хлорфенил)метил-1Н-1,2,4-триазол-1этанол (С.А.)

Эмпирическая формула: $C_{14}H_{15}Cl_2N_3O$.



Молекулярная масса 312,2.

Бесцветный порошок без запаха. Температура плавления: 108,5 °С. Давление паров при 20 °С: $2,7x10^{-7}$ Па. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = 3,04.

Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: гексан – 3, толуол – 84, ацетон – 100, ацетонитрил – 43, дихлорметан – более 200, вода – 0,051. Стабилен в кислой и щелочной средах (DT_{50} >5 000 ч).

Область применения препарата

Протиоконазол – фунгицид системного действия из группы ингибиторов синтеза эргостерина. Вещество обладает защитным, искореняющим и лечебным действием.

1. Метрологические характеристики метода

Метрологические характеристики метода представлены в таблице.

Таблица

Метрологические параметры

Определяемое вещество	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					
Протиоконазол	0,0005	0,0005—0,01	94,63	6,77	± 3,5
Протиоконазол-дестио	0,0005	0,0005—0,01	93,61	5,50	± 2,9
Почва					
Протиоконазол-дестио	0,01	0,01—0,2	85,89	4,20	± 2,9

2. Метод измерений

Методика основана на определении веществ с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором. Для концентрирования и очистки пробы воды использованы патроны для твердофазной экстракции С18 Sep Pak. Контроль протиоконазола и его основного метаболита протиоконазола-дестио в образцах почвы осуществляется по содержанию протиоконазола-дестио после экстракции из анализируемого образца смесью ацетонитрил-вода, очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонке с оксидом алюминия.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Perkin-Elmer, США)	Номер Госреестра 15945—97
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ 7328
Колбы мерные 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 5 $см^3$	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Протиоконазол, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,8 % (Байер, Германия)
Протиоконазол-дестио, аналитический стандарт с содержанием д.в. 98,5 % (Байер, Германия)

Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода деионизованная	ГОСТ 6702
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552
Кислота уксусная, лед	ГОСТ 61
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
L-Цистеин гидрохлорид, для синтеза (Мерк, ФРГ)	
Этиловый эфир уксусной кислоты, ч	ГОСТ 22300

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги	
Ватман 3 ММ	ТУ 6-09-2678—77
Воронки делительные, вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Дефлегматор елочный	ГОСТ 9773
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 400—500 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы грушевидные на шлифе, вместимостью 100—150 $см^3$	ГОСТ 9737
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 см, внутренним диаметром 8—10 мм;	
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм;	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану;	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696
Стаканы химические, вместимостью 100, 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	

Патроны для твердофазной экстракции С18 Sep Pak (Waters, США)	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917—74
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая кромасил 100 С18, зернением 8 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа, вместимостью 50 – 100 мм^3	
Шприц медицинский с разъемом Льюера вместимостью 20 см^3	ГОСТ 22090

Допускается применение 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 жидкостный 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 жидкостном 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 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %.

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с оксидом алюминия и концентрирующих патронов С18 Sep Pak.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения ее окрашивания в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.1.3. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5 %-м водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия, перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.2. Приготовление 0,02 М раствора ортофосфорной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 1,36 см^3 85 %-й ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление 0,05%-го раствора уксусной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 300—400 см^3 дистиллированной воды, вносят 0,5 см^3 ледяной уксусной кислоты, перемешиают, доводят водой до метки, вновь перемешивают.

7.4. Подготовка колонки с оксидом алюминия для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 8—10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 5 г оксида алюминия в 15—20 см^3 смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему). Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают 20 см^3 этилацетата со скоростью 1—2 капли в с, затем 20 см^3 смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему). После этого колонка готова к работе.

7.5. Проверка хроматографического поведения протиоконазола-дестио на колонке с оксидом алюминия

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 градуировочного раствора № 1 протиоконазола-дестио с концентрацией 10 мкг/см^3 в ацетонитриле (п. 7.9.2), раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 0,5 см^3 этилацетата, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин, добавляют 2,5 см^3 гексана, перемешивают, вновь помещают на ультразвуковую баню на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.4. Промывают колонку 25 см^3 смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему) со скоростью 1—2 капли в сек, элюат отбрасывают. Затем колонку промывают 50 см^3 смеси гексан-этилацетет (60—40, по объему). Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 см^3 ацетонитрила, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин, вносят 1 см^3 подвижной фазы, подготовленной по п. 7.3, перемешивают и анализируют на содержание протиоконазола-дестио по п. 9.3.

7.6. Подготовка концентрирующего патрона С18 Sep Pak

Концентрирующий патрон промывают с помощью медицинского шприца 2 см^3 метанола со скоростью прохождения растворителя через

патрон 1—2 капли в с, затем 5 см^3 0,05 %-ного раствора уксусной кислоты. Патрон готовят непосредственно перед использованием для концентрирования образца.

7.7. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 600 см^3 ацетонитрила, 400 см^3 0,02 М раствора ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.8. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.7) при скорости подачи растворителя 1 см^3/мин не менее 2-х часов до установления стабильной базовой линии.

7.9. Приготовление градуировочных растворов

7.9.1. Исходные растворы протиоконазола и протиоконазола-дестио для градуировки (концентрация 500 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,05 г протиоконазола (или протиоконазола-дестио), растворяют в 40—50 см^3 ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Растворы хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение 3-х месяцев.

7.9.2. Растворы протиоконазола и протиоконазола-дестио № 1 для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2 см^3 исходного раствора протиоконазола (или протиоконазола-дестио) с концентрацией 500 мкг/см^3 (п. 7.9.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Этот раствор используют для приготовления проб воды с внесением при оценке полноты извлечения протиоконазола и протиоконазола-дестио из исследуемых образцов. Для внесения в образцы почвы используют растворы с концентрацией 10 мкг/см^3, приготовленные в смеси метанол–вода–цистеин гидрохлорид (100 : 900 : 0,01; объем/объем/вес).

Градуировочные растворы № 1 хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение месяца.

7.9.3. Рабочие растворы № 2—5 протиоконазола и протиоконазола-дестио для градуировки (концентрация 0,05—1,0 мкг/см^3).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 5,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 протиоконазола (или протиоконазола-дестио) с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.9.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.7, тщательно переме-

шивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией протиоконазола (или протиоконазола-дестио) 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед употреблением.

7.10. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации протиоконазола (или протиоконазола-дестио) в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТами Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», 1743.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», 26950—89 «Почвы. Отбор проб».

Пробы воды анализируют в день отбора или замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре –18 °С не более 2 недель.

Образцы почвы подсушивают на воздухе в темноте, помещают в герметичную полиэтиленовую тару и хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более 4 недель.

Для длительного хранения образцы почвы замораживают и хранят при температуре – 18 °С.

Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр, почвы – просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм.

9. Выполнение определения

9.1. Вода

Образец отфильтрованной воды объемом 200 см^3 помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250—300 см^3 с пришлифованной пробкой, вносят 0,01 г цистеина гидрохлорида и 0,1 см^3 ледяной уксусной кислоты, тщательно перемешивают.

Подготовленную пробу вносят с помощью медицинского шприца на концентрирующий патрон С18 Sep Pak, подготовленный по п. 7.6 со

скоростью пропускания раствора 1—2 капли в с. Операцию осуществляют в затемненном помещении. После нанесения пробы патрон промывают 5 $см^3$ смеси ацетонитрил–0,05 % уксусная кислота (2 : 8, по объему), элюат отбрасывают. Вещества элюируют с патрона 2 $см^3$ смеси ацетонитрил–0,05 %-ая уксусная кислота (9 : 1, по объему), собирая элюат в градуированную пробирку с пришлифованной пробкой, перемешивают и анализируют на содержание протиоконазола и протиоконазола-дестио по п. 9.3.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция

Образец сухо-воздушной почвы массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ смеси ацетонитрил-вода (80 : 20, по объему) и помещают на встряхиватель на 1 ч.

Раствор (с осадком почвы) фильтруют в мерный цилиндр вместимостью 100 $см^3$ с пришлифованной пробкой через складчатый бумажный фильтр, помещенный на конусную воронку. Осадок на фильтре промывают 25 $см^3$ смеси ацетонитрил-вода (80 : 20, по объему). Экстракт и промывную жидкость, объединенные в мерном цилиндре, перемешивают, измеряют объем раствора, ½ его часть (эквивалентную 10 г образца) переносят в круглодонную колбу. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Экстракт, полученный по п. 9.2.1 и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка (~10 $см^3$) при температуре не выше 35 °С, внимательно следя за процессом и не допуская переброса жидкости при вспенивании. К водному остатку прибавляют 40 $см^3$ деионизованной воды и 5 г хлорида натрия, перемешивают до полного растворения соли и переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$. В воронку вносят 30 $см^3$ хлористого метилена, интенсивно встряхивают воронку в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 150 $см^3$. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 25 $см^3$ хлористого метилена. Объединенную орга-

ническую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.2.3.

9.2.3. Очистка экстракта на колонке с оксидом алюминия

Остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.2.2, растворяют в 0,5 $см^3$ этилацетата, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин, добавляют 2,5 $см^3$ гексана, перемешивают, вновь помещают на ультразвуковую баню на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.4. Колбу обмывают трижды порциями по 3 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему), которые также наносят на колонку. Промывают колонку 25 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему) со скоростью 1—2 капли в с, элюат отбрасывают. Протиоконазол-дестио элюируют с колонки 40 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (60 : 40, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Остаток в колбе растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин, вносят 1 $см^3$ подвижной фазы, подготовленной по п. 7.3, перемешивают и анализируют на содержание протиоконазола-дестио по п. 9.3.

9.3. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором (фирмы Perkin-Elmer, США).

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая кромасил 100 С18, зернением 8 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил – 0,02 М ортофосфорная кислота (60 : 40, по объему).

Скорость потока элюента: 1 $см^3$/мин.

Рабочая длина волны: 213 нм.

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Ориентировочное время выхода протиоконазола-дестио: 6,4—6,6 мин; протиоконазола: 9,4—9,7 мин.

Линейный диапазон детектирования 1— 20 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочные растворы с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой, приготовленной по п. 7.3.

10. Обработка результатов анализа

10.1. Вода

Содержание протиоконазола в пробе с учетом его основного метаболита протиоконазола-дестио в эквиваленте действующего вещества (X, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(A + Б \cdot K) \cdot V}{W}, \text{ где}$$

А, Б – концентрации протиоконазола и протиоконазола-дестио, соответственно, найденные по градуировочным графикам, мкг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

W – объем анализируемого образца, см^3.

K – коэффициент пересчета содержания протиоконазола-дестио на эквивалент протиоконазола, по соотношению молекулярных масс (равен 1,103).

10.2. Почва

Содержание протиоконазола в пробе с учетом его основного метаболита протиоконазола-дестио в эквиваленте действующего вещества (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Б \cdot K \cdot V \cdot C}{m}, \text{ где}$$

Б – концентрация протиоконазола-дестио, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m – масса анализируемого образца, г.

K – то же, что и в п. 10.1.

C – коэффициент пересчета на полный объем экстракта (равен 2).

11. Контроль погрешности измерений

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

12. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волкова В. Н. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана); Брагина И. В. (Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора).

gost.e-ecolog.ru