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 5**
**МУК 4.1.1404—4.1.1407—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 5**
**МУК 4.1.1404—4.1.1407—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.—40 с.—Вып. 3.—Ч. 5.

ISBN 5—7508—0653—7

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 в действие с 30 июня 2003 г.

5. Введены впервые.

**ББК 51.23+51.21**

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

Подписано в печать 21.08.06

Формат 60x88/16 Печ. л. 2,5

Тираж 500 экз. Заказ 29
(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 гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел. 952-50-89

**© Роспотребнадзор, 2006**
**© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006**

## Содержание

Определение остаточных количеств бета-циперметрина в воде, семенах рапса, рапсовом масле, зерне и зеленой массе кукурузы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1404—03 ..... 4

Определение остаточных количеств метрибузина в воде, почве, клубнях картофеля, плодах томатов, зерне кукурузы, семенах и масле сои методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1405—03..... 12

Измерение концентраций абамектина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1406—03 ..... 24

Измерение концентраций бупрофезина методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1407—03 ..... 33

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 метрибузина в воде, почве, клубнях картофеля, плодах томатов, зерне кукурузы, семенах и масле сои методом газожидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.1405—03**

## 1. Вводная часть

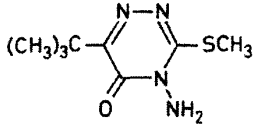
Фирма-производитель: ЗАО Фирма «Август».

Торговое название: ЛАЗУРИТ, СП.

Действующее вещество (д.в.): метрибузин.

Название д.в. по номенклатуре ИЮПАК: 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилтио-1,2,4-триазин-5(4Н)-он.

Структурная формула д.в.:



Эмпирическая формула д.в.: $C_8H_{14}N_4OS$.

Молекулярная масса д.в.: 214,3.

Химически чистое вещество: бесцветные кристаллы.

Температура плавления д.в.: 126,2 °С.

Давление паров д.в. при 20 °С < $10^{-5}$ мбар.

Растворимость д.в. (г/1 000 мл) при 20 °С в воде – 1,2, в гексане – 2,0, этаноле – 10, метаноле – 450, ацетонитриле – > 600, ацетоне – 820, хлороформе – 850.

Стабильность д.в.: устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей от pH 2,0 до pH 12,5 при 20 °С.

Гигиенические нормативы: ПДК в воде водоемов санитарно-бытового пользования – 0,1 мг/л, в воде рыбохозяйственных водоемов при-

сутствие препарата не допускается, ПДК в почве – 0,2 мг/кг, МДУ в картофеле и томатах – 0,25 мг/кг, ВМДУ в семенах сои – 0,25 мг/кг и масле сои – 0,1 мг/кг, МДУ для зерна кукурузы не установлен.

*Область применения препарата.* ЛАЗУРИТ, СП – гербицид для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорными растениями.

## 2. Метод определения метрибузина в воде, почве, клубнях картофеля, плодах томатов, зерне кукурузы, семенах и масле сои с применением газожидкостной хроматографии

### *2.1. Основные положения*

#### *2.1.1. Принцип метода*

Метод основан на извлечении остаточных количеств метрибузина из анализируемого объекта органическими растворителями, проведении очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на хроматографической колонке с силикагелем. Количественное определение проводят методом внешнего стандарта с применением газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора (ТИД) или детектора электронного захвата (ДЭЗ).

#### *2.1.2. Избирательность метода*

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

#### *2.1.3. Метрологическая характеристика метода*

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

Таблица

**Метрологические параметры метода**

| Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 28$ | Анализируемые объекты: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | вода | почва | клубни картофеля, плоды томатов | семена сои, зерно кукурузы | масло сои |
| Предел обнаружения, мг/дм$^3$, мг/кг | 0,01 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,05 |
| Диапазон определяемых концентраций, мг/дм$^3$, мг/кг | 0,01—0,08 | 0,1—0,8 | 0,1—0,8 | 0,1—0,8 | 0,05—0,4 |
| Среднее значение определения, % | 91,0 | 89,0 | 91,6 | 85,3 | 81,3 |
| Стандартное отклонение, S, % | 3,9 | 5,7 | 4,3 | 6,8 | 7,2 |
| Относительное стандартное отклонение, DS % | 1,9 | 3,2 | 2,2 | 3,1 | 3,5 |

### *2.2. Реактивы, растворы, материалы*

| | |
|---|---|
| Аналитический стандарт метрибузина | |
| Азот газообразный высокой чистоты | ТУ 301-07-25—89 |
| Ацетон, осч | ТУ 2633-004-11291058—94 |
| Ацетонитрил для хроматографии, хч | ТУ 6-09-4326—76 |
| Вата медицинская | ТУ 9393-001-00302238—97 |
| Вода дистиллированная и перегнанная над $KMnO_4$ 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 |
| Калия гидроокись, чда | ГОСТ 24363—80 |
| Натрий серно-кислый б/в (сульфат), чда | ГОСТ 4166—76 |
| Натрий хлористый, чда | ГОСТ 4233—77 |
| Силикагель L, 100/160 или аналогичный | |
| Фильтры бумажные «красная лента» | ТУ 2642-001-42624157—98 |
| Фильтры бумажные «белая лента» | ТУ 2642-001-42624157—98 |
| Фильтры бумажные «синяя лента» | ТУ 2642-001-42624157—98 |
| Эфир этиловый (серный) | ОСТ 84-2006—88 |
| Элюент для колоночной хроматографии: дихлорметан–эфир этиловый (серный), 80 : 20, по объему | |

### *2.3. Приборы, аппаратура, посуда*

| | |
|---|---|
| Хроматограф газовый с ТИД или ДПР (ДЭЗ) | |
| 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 15 м и внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой SE-52, толщина пленки 0,4 мкм | |
| Колонки хроматографические стеклянные, длиной 30,0 см и внутренним диаметром 1,0 см с силикагелем для очистки экстрактов | |
| Аппарат для встряхивания или аналогичный | ТУ 64-1-1081—73 |
| Весы аналитические типа ВЛА-200 | ГОСТ 34104—80 |

| | |
|---|---|
| Весы лабораторные типа ВЛКТ-500 | ГОСТ 24104—80 |
| Воронки делительные емкостью 250 и 500 мл | ГОСТ 25336—82 |
| Воронки для фильтрования стеклянные | ГОСТ 25336—82 |
| Инструментарий для подготовки проб (пинцет анатомический, скальпель, ножницы и др.) | |
| Колбы-концентраторы емкостью 100 и 250 мл | ГОСТ 25336—82 |
| Колбы плоскодонные емкостью 250 мл | ГОСТ 25336—82 |
| Колбы мерные со шлифом емкостью 25, 50, 100 мл | ГОСТ 1770—74 |
| 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 | |
| Пипетки мерные емкостью 1, 2, 5 и 10 мл | ГОСТ 20292—74 |
| Пробирки конические градуированные на 15 мл | ГОСТ 1770—74 |
| Сито с диаметром отверстий 1,0 мм. | |
| Стаканы химические на 100, 200 и 500 мл | ГОСТ 25336—82 |
| Ступка фарфоровая с пестиком | ГОСТ 9147—80 |
| 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 вакуумном 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 250 °С в течение 8—10 ч.

*2.4.3. Приготовление стандартных растворов*

Основной раствор метрибузина с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением в ацетоне 0,01 г аналитического стандарта в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более трех месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 1,0; 2,0; 4,0 и 8,0 мкг/мл (при использовании ТИД) или 0,2; 0,4; 0,8 и 1,6 мкг/мл (при использовании ДЭЗ) готовят из основного стандартного раствора метрибузина соответствующим последовательным разбавлением ацетоном. Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более месяца.

При изучении в модельных опытах полноты извлечения метрибузина используют ацетоновые растворы стандартного вещества.

*2.4.4. Построение калибровочного графика*

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 1—2 мкл рабочего раствора метрибузина с концентрацией 1,0; 2,0; 4,0 и 8,0 мкг/мл (при использовании ТИД) или 0,2; 0,4; 0,8 и 1,6 мкг/мл (при использовании ДЭЗ). Осуществляют не менее трех параллельных измерений и находят среднее значение высоты (площади) хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты (площади) хроматографического пика в мм ($мм^2$) от концентрации метрибузина в растворе в мкг/мл.

*2.4.5. Подготовка хроматографической колонки с силикагелем*

Силикагель прогревают в сушильном шкафу при 150 °С в течение 4 ч и охлаждают до комнатной температуры. Стеклянную колонку размером 30,0 × 1,0 см заполняют суспензией 3,0 г активированного силикагеля в 15 мл дихлорметана. 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 смесью дихлорметан–эфир этиловый (80 : 20).

***2.5. Отбор, первичная обработка и хранение проб***

Отбор проб для анализа проводят в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», утвержденными 21.08.79 № 2051—79.

Пробы воды при наличии взвеси фильтруют через бумажный фильтр красная 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 хра-

нят при комнатной температуре в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

Клубни картофеля и плоды томатов после отбора проб моют, обсушивают фильтровальной бумагой и хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в закрытой полиэтиленовой таре.

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

Пробы масла сои 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.

Перед анализом из каждого клубня пробы картофеля или плода пробы томатов по осевой линии вырезают ¼ часть. Полученную среднюю пробу измельчают и после перемешивания измельченной массы 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.

### *2.7. Проведение определения*

#### *2.7.1. Вода*

*2.7.1.1. Экстракция метрибузина.*

Аналитическую пробу воды объемом 100 $см^3$ помещают в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 10,0 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия и 1,0 мл 10 %-го водного раствора гидроокиси калия. 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 100 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 30 мл дихлорметана. После этого верхний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным дихлорметановым фильтратом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю 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 5 мл (при использовании ДЭЗ) ацетона и проводят количественное определение метрибузина по п. 2.7.6.

*2.7.1.2. Очистка экстракта.*

При обнаружении в хроматографируемой пробе коэкстрактивных веществ, мешающих определению, проводят очистку экстракта на хроматографической колонке с силикагелем по п. 2.7.4.2.2.

*2.7.2. Почва*

*2.7.2.1. Экстракция метрибузина.*

Аналитическую пробу почвы массой 10,0 ± 0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл, добавляют 100 мл смеси ацетон–дистиллированная вода (95 : 5), слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане в течение 10 мин. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» в делительную воронку емкостью 500 мл. Внутренние стенки колбы с пробой ополаскивают 20 мл ацетона и экстрагент также фильтруют в делительную воронку.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят 100 мл смеси ацетон–бидистиллированная вода (95 : 5) и встряхивают в течение 60 мин. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» в делительную воронку емкостью 500 мл. Внутренние стенки колбы с пробой ополаскивают 20 мл ацетона и экстрагент также фильтруют в делительную воронку.

К объединенному ацетоно-водному фильтрату, находящемуся в делительной воронке, добавляют 150 мл бидистиллированной воды, 10,0 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия и 1,0 мл 10 %-го водного раствора гидроокиси калия. В делительную 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 на бумажный фильтр «синяя лента», в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют еще два раза с использованием последовательно 30 и 20 мл дихлорметана. После этого верхний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным дихлорметановым фильтратом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители досуха при температуре 40 °С.

После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры сухой остаток растворяют в 1 мл (при использовании ТИД) или в 5 мл (при использовании ДЭЗ) ацетона и проводят количественное определение метрибузина по п. 2.7.6.

В случае обнаружения в хроматографируемой пробе коэкстрактивных веществ, мешающих определению, проводят очистку экстракта на хроматографической колонке с силикагелем по п. 2.7.4.2.2.

*2.7.3. Клубни картофеля, плоды томатов*

*2.7.3.1. Экстракция метрибузина.*

Аналитическую пробу клубней картофеля или плодов томатов массой 10,0 ± 0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл, добавляют 50 мл ацетона, слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане в течение 10 минут. После этого содержимое колбы фильтруют через складчатый бумажный фильтр «белая лента» в делительную воронку емкостью 500 мл. К остатку образца, находящемуся в колбе, приливают 50 мл ацетона и процедуру экстрагирования и фильтрования повторяют.

При использовании аппарата для встряхивания в колбу с аналитической пробой вносят 80 мл ацетона и встряхивают в течение 60 мин. Содержимое колбы фильтруют через складчатый бумажный фильтр «белая лента» в делительную воронку емкостью 500 мл. Внутренние стенки колбы с пробой ополаскивают 20 мл ацетона и экстрагент также фильтруют в делительную воронку.

К объединенному фильтрату в делительную воронку добавляют 150 мл бидистиллированной воды, 10 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, 1,0 мл 10 %-го водного раствора гидроокиси калия и 50 мл дихлорметана. Воронку встряхивают в течение 2 мин и после 5-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0—1,5 см), помещенный на бумажный фильтр «синяя лента», в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют еще два раза с использованием последовательно 30 и 20 мл дихлорметана. Водноацетоновый слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным дихлорметановым фильтратом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители досуха при температуре 40 °С.

*2.7.3.2. Очистка экстракта.*

Очистку экстракта проводят на хроматографической колонке с силикагелем по п. 2.7.4.2.2.

*2.7.4. Семена сои, зерно кукурузы*

*2.7.4.1. Экстракция метрибузина.*

Аналитическую пробу семян сои или зерна кукурузы массой 10 ± 0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл, добавляют 100 мл смеси ацетон–гексан (80 : 20), слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане в течение 10 мин. После этого

содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр красная лента в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Внутренние стенки колбы с пробой ополаскивают 50 мл смеси ацетон–гексан (80 : 20) и экстрагент также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят 100 мл смеси ацетон–гексан (80 : 20) и встряхивают в течение 60 мин. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр красная лента в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Внутренние стенки колбы с пробой ополаскивают 50 мл смеси ацетон–гексан (80 : 20) и экстрагент также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединенным ацетоно-гексановым фильтратом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители до объема 10—20 мл при температуре 40 °С. В колбу-концентратор добавляют 200 мл бидистиллированной воды, 10 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильную камеру на 60 мин и выдерживают при 4—6 °С или в морозильную камеру на 15 мин, где выдерживают при температуре –18 °С. После этого содержимое колбы фильтруют через складчатый бумажный фильтр красная лента в делительную воронку емкостью 500 мл. В делительную воронку добавляют 1,0 мл 10 % водного раствора гидроокиси калия и 65 мл дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой фильтруют 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 еще два раза с использованием последовательно 30 и 20 мл дихлорметана. После этого верхний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным дихлорметановым фильтратом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают дихлорметан досуха при температуре 40 °С.

*2.7.4.2. Очистка экстракта.*

2.7.4.2.1. 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 1-й 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 подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают ацетонитрил досуха при температуре 50 °С.

После охлаждения колбы-концентратора до комнатной температуры проводят дополнительную очистку экстракта на хроматографической колонке с силикагелем по п. 2.7.4.2.2.

2.7.4.2.2. Очистка экстракта на колонке с силикагелем.

Сухой остаток в колбе-концентраторе растворяют в 3,0 мл дихлорметана и переносят его в подготовленную хроматографическую колонку с силикагелем. В хроматографической пробе (пробы воды и почвы, пп. 2.7.1.2 и 2.7.2.2) упаривают ацетон досуха в токе азота при температуре 40 °С. После охлаждения до комнатной температуры сухой остаток экстракта растворяют в 3,0 мл дихлорметана переносят его для очистки в подготовленную колонку с силикагелем.

Метрибузин элюируют двумя объемами по 5,0 мл смеси дихлорметан–эфир этиловый (80 : 20), собирая элюат в коническую пробирку емкостью 15 мл. Растворители элюата упаривают досуха в токе азота.

Сухой остаток элюата растворяют в 1 мл ацетона (при использовании ТИД) или в 5 мл ацетона (при использовании ДЭЗ) и анализируют его на содержание метрибузина по п. 2.7.6.

*2.7.5. Масло сои*

*2.7.5.1. Экстракция метрибузина.*

Аналитическую пробу масла массой 10,0 ± 0,1 г растворяют в 50 мл гексана (насыщенного ацетонитрилом) в плоскодонной колбе емкостью 100 мл и после этого гексановый раствор масла переносят в делительную воронку емкостью 250 мл. Колбу промывают 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 и переносят в чистую делительную воронку емкостью 500 мл. Колбу промывают еще 25 мл ацетонитрила (насыщенного гексаном) и также переносят в воронку (250 мл). Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин, 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, 1,0 мл 10 %-го водного раствора гидроокиси калия и со-

держимое воронки перемешивают встряхиванием в течение 1-й 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 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 еще два раза с использованием последовательно 30 и 20 мл дихлорметана. После этого верхний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным дихлорметановым фильтратом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители досуха при температуре 40 °С.

*2.7.5.2. Очистка экстракта.*

Очистку экстракта проводят на хроматографической колонке с силикагелем по п. 2.7.4.2.2.

**Внимание!** Сухой остаток элюата после очистки на колонке с силикагелем растворяют в 0,5 мл ацетона (при использовании ТИД) или в 2,5 мл ацетона (при использовании ДЭЗ) и анализируют его на содержание метрибузина по п. 2.7.6.

*2.7.6. Условия хроматографирования*

*2.7.6.1. При использовании набивной колонки.*

Газовый хроматограф «Цвет-560» с ТИД или ДПР.

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

Показания электрометра: $8 \times 10^9$.

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

Температура испарителя: 250 °С.

Температура колонки: 210 °С.

Температура детектора: 310 °С.

Расход газов: газа-носителя (азот в/ч) – 40 $см^3$/мин, водорода и воздуха к ТИД – 20 и 300 $см^3$/мин соответственно.

Объем вводимой пробы: 2 мкл.

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

Предел детектирования: 0,5 нг для ТИД и 0,1 нг для ДПР.

Линейный диапазон детектирования: 1,0—10,0 нг для ТИД и 0,2—5,0 нг для ДПР.

*2.7.6.2. При использовании капиллярной колонки.*

Газовый хроматограф с ТИД или ДЭЗ (ДПР).

Колонка хроматографическая капиллярная длиной 15 м и внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой SE -52, 0,4 мкм.

Температура колонки с программированием от 80 °С (1 мин) до 280 °С (15 мин) со скоростью 10 °С/мин.

Температура испарителя: 250 °С.

Температура детектора: 300 °С.

Расход газов: газа-носителя (гелий марки «А») – 2,0 $см^3$/мин, водорода и воздуха к ТИД – 30 и 300 $см^3$/мин соответственно, дополнительного газа (гелий марки «А») к ТИД – 30 $см^3$/мин, дополнительного газа (азот в/ч) к ДЭЗ – 40 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы: 1 мкл.

Время удерживания метрибузина: 14,5 ± 0,1мин.

Предел детектирования: 0,5 нг для ТИД и 0,1 нг для ДЭЗ.

Линейный диапазон детектирования: 1,0—10,0 нг для ТИД и 0,2—5,0 нг для ДЭЗ.

*2.7.7. Обработка результатов анализа*

Содержание метрибузина рассчитывают методом внешнего стандарта по формуле:

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

$X$ – содержание метрибузина 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 метрибузина, 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 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

## 5. Разработчики

В. И. Долженко, П. А. Тарарин, Т. А. Маханькова, Л. В. Григорьева, Е. Н. Кожемякова (ВНИИ защиты растений, г. Санкт-Петербург).

gost.e-ecolog.ru