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
МУК 4.1.1025—1026—01
МУК 4.1.1130—1152—02
МУК 4.1.1154—1165—02

Выпуск 1

МОСКВА
2004

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1025—1026—01;
МУК 4.1.1130—02—4.1.1152—02;
МУК 4.1.1154—02—4.1.1165—02

Выпуск 1

ББК 51.23
О60
О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава Росси, 2004.—352 с.

ISBN 5—7508—0491—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.); Всероссийским НИИ фитопатологии (А. М. Макеев и др.); Всероссийским НИИ защиты растений (В. И. Долженко и др.); Санкт-Петербургским НИИ лесного хозяйства (Маслаков С. Е., Л. В. Григорьева и др.), при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов).

2. Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Минздраве России.

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

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 5—7508—0491—7

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Измерение концентраций Ципродинила в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1025—01 5
Определение остаточных количеств Ципродинила в воде, почве, яблоках, грушах и косточковых методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1026—01 13
Определение остаточных количеств Ацетамиприда в воде, почве, огурцах, томатах, клубнях и ботве картофеля, зерне и соломе пшеницы и в кормовом разнотравье методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1130—02 22
Измерение концентрации Ацетамиприда в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1131—02 36
Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде, зерне, соломе зерновых культур и зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1132—02 42
Определение остаточных количеств этилгексилового эфира 2,4-Д в воде методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1133—02 52
Измерение концентраций этилгексилового эфира 2,4-Д в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1134—02 57
Определение остаточных количеств карфентразон-этила в воде и его метаболита карфентразона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1135—02 64
Измерение концентраций карфентразон-этила методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1136—02 76
Определение остаточных количеств Квизалофоп-П-тефурила по его основному метаболиту квизалофоп-свободной кислоте в воде, почве, в семенах и масле льна, сои, подсолнечника и в соломке льна методом газожидкостной хроматографии МУК 4.1.1137—02 82
Определение остаточных количеств Квизалофоп-П-тефурила и его метаболитов в клубнях картофеля, ботве и корнеплодах сахарной и столовой свеклы, моркови и луке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1138—02 100
Измерение концентраций Квизалофоп-П-тефурила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1139—02 111
Определение остаточных количеств Люфенурона в воде, почве, яблоках и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1140—02 118
Измерение концентраций Люфенурона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1141—02 128
Определение остаточных количеств Тиаметоксама и его метаболита (ЦГА 322704) в воде, почве, картофеле, зерне и соломе зерновых колосовых культур, яблоках, огурцах, томатах, перце, баклажанах, горохе и сахарной свекле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1142—02 134
Измерение концентраций Тиаметоксама методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе: МУК 4.1.1143—02 148
Определение остаточных количеств Трифлусульфурон-метила в воде, почве, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1144—02 155
Измерение концентраций Трифлусульфурон-метила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1145—02 166

Определение остаточных количеств Фамоксадона в воде, почве, клубнях картофеля, зеленой массе, соломе и зерне зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1146—02 174
Измерение концентраций Фамоксадона (ДРХ-JE 874) в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии МУК 4.1.1147—02 186
Определение остаточных количеств Флудиоксонила в воде почве зеленой массе растений, клубнях картофеля, зерне и соломе хлебных злаков зерне кукурузы семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1148—02 194
Определение остаточных количеств Цимоксанила в воде, почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, ягодах винограда, плодах огурца хроматографическими методами: МУК 4.1.1149—02 212
Измерение концентраций Цимоксанила методом тонкослойной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1150—02 225
Определение остаточных количеств Циперметрина в шампиньонах методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1151—02 232
Измерение концентраций Этоксилата изодецилового спирта (ТРЕНДА 90) в воздухе рабочей зоны спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.1152—02 238
Газохроматографическое измерение массовой концентрации Ацетохлора в атмосферном воздухе: МУК 4.1.1154—02 244
Измерение концентраций Ацифлуорфена в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами: МУК 4.1.1155—02 254
Измерение концентраций бенсульфурон-метила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1156—02 267
Измерение концентрации бета-цифлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1157—02 275
Измерение концентрации Бромоксинил октаноата в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1158—02 282
Измерение концентраций Бромуконазола в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1159—02 289
Измерение концентраций Диметипина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1160—02 296
Измерение массовой концентрации Карбендазима в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1161—02 303
Измерение массовой концентрации Карбофурана в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1162—02 316
Измерение концентраций Метосулама в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1163—02 326
Измерение концентраций Прохлораза в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1164—02 334
Измерение массовой концентрации тетраконазола методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1165—02 343

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации, Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищен
Дата введения: 1 января 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств карфентразон-этила в воде и его метаболита карфентразона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1135—02

1. Вводная часть

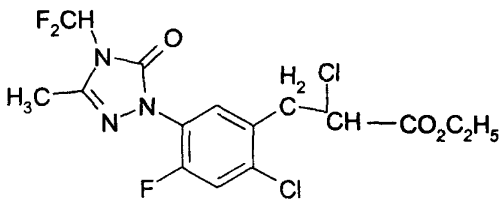
Фирма производитель: ФМСи Корпорейшен.

Торговое название: Аврора.

Синонимы: F8426.

Название действующего вещества по ИСО: карфентразон-этил.

Название по ИЮПАК: этиловый эфир (R,S)-2-хлор-3-[2-хлор-5-(4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)-4-фторфенил]пропионовой кислоты.



$C_{15}H_{14}Cl_2F_3N_3O_3$ М. м. 412,2

Химически чистый карфентразон-этил представляет собой вязкую желтую жидкость с легким нефтяным запахом с температурой замерзания – 22,1 °С.

Давление паров $1,6 \times 10^{-2}$ мПа (при 25 °С).

Растворимость (г/100 мл): гексан – 3, толуол – 90; вода – 12—30 мг/л (в зависимости от pH). Смешивается во всех соотношениях с ацетоном, метилен хлоридом, этанолом и этилацетатом.

Коэффициент распределения октанол/вода K_{ow} logP = 2,5 при 20 °С.

Карфентразон-этил в водной среде гидролитически стабилен при pH 5; при pH 7 гидролизуется на 50 % за 13,7 дней, а при pH 9 – за 5,1 ч.

Под действием солнечного излучения и при повышенных температурах разрушается относительно быстро.

В растениях и почве соединение в результате гидролиза вещество быстро метаболизируется до карфентразона ($ДТ_{50}$ для почвы менее двух дней).

Краткая гигиеническая характеристика

Карфентразон-этил относится к малоопасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 5 143 мг/кг), дермальной ($ЛД_{50}$ для крыс –более 4 000 мг/кг) и умеренно опасным по ингаляционной ($ЛД_{50}$ крысы, 4 ч, > 5,0 мг/л) токсичности. Препарат слабо раздражает кожу и конъюнктиву.

В России установлены следующие гигиенические нормативы для карфентразон-этила:

ДСД – 0,03 мг/кг массы тела человека;

ПДК в воде водоема – 0,1 мг/л;

ОДК в почве – 0,06 мг/кг;

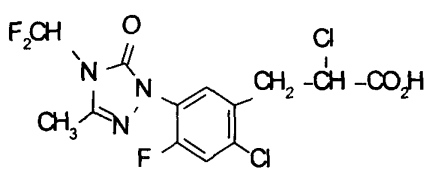
МДУ (мг/кг): зерно хлебных злаков – 0,02.

Область применения препарата

Карфентразон-этил – гербицид из группы триазолинонов системного действия, хорошо проникающий в растения через листья, но слабо передвигающийся по растению. Механизм действия связан с ингибированием активности протопорфириногеноксидазы. Высокоэффективен против широкого спектра двудольных сорняков в посевах злаковых культур при норме расхода 9—35 г д.в./га.

Название основного метаболита по ИСО: карфентразон.

Название по ИЮПАК: – 2-хлор-3-[2-хлор-4-фтор-5-(4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1 *H*-1,2,4-триазол-1 -ил) фенил] пропионовая кислота.



$C_{13}H_{10}Cl_2F_3N_3O_3$ М. м. 384,2

Данные по физико-химическим и токсикологическим свойствам карфентразона фирмой-производителем не представлены.

2. Методика определения карфентразон-этила в воде и его метаболита карфентразона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении карфентразона и карфентразон-этила методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации ионов (или ЭЗД) после трехкратной экстракции карфентразона и карфентразон-этила из образцов органическим растворителем, концентрировании упариванием в вакууме и очистке путем перераспределения соединений между двумя несмешивающимися фазами. Идентификация веществ проводится по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых для зерновых культур (производные феноксси- и гетарилоксикарбоновых кислот, хлор- и фосфорорганические соединения, пиретроиды).

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Метрологическая характеристика метода

Анализируемый объект	Метрологические параметры $p = 0,95, n = 20$				
	предел обнаружения карфентразона (карфентразон-этила), мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S	доверительный интервал среднего результата %, ±
вода	0,005 (0,005)	0,005—0,05 (0,005—0,05)	83,9 (85,7)	1,60 (1,60)	3,30 (3,30)
почва	0,001	0,001—0,02	81,5	1,60	3,40
зерно	0,01	0,01—0,1	81,9	1,20	2,60
солома	0,05	0,05—0,5	75,3	1,60	3,30

Таблица 2

Доверительный интервал и полнота определения карфентразон-этила в воде и его метаболита карфентразона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур

Среда	Добавлено карфентразона (карфентразон-этила), мг/кг или мг/л	Обнаружено карфентразона (карфентразон-этила), мг/кг или мг/л	Доверительный интервал, ±	Полнота определения, %
вода	0,005 (0,005)	0,0040 (0,0043)	0,0003 (0,0007)	80,0 (86,0)
вода	0,01 (0,01)	0,0088 (0,0081)	0,0003 (0,0007)	88,2 (81,0)
	0,025 (0,025)	0,0189 (0,0214)	0,0009 (0,0010)	75,7 (85,7)
	0,05 (0,05)	0,046 (0,045)	0,001 (0,0014)	91,7 (89,9)
почва	0,001	0,00085	0,00013	85,0
	0,002	0,00160	0,00007	80,0
	0,01	0,0075	0,0002	75,0
	0,02	0,0173	0,001	86,3
зерно	0,01	0,0084	0,001	84,0
	0,025	0,0208	0,002	83,1
	0,05	0,04	0,003	80,0
	0,1	0,08	0,007	80,0
солома	0,05	0,036	0,0068	72,0
	0,1	0,0727	0,000	72,7
	0,25	0,02	0,019	80,0
	0,5	0,382	0,023	76,4

2.2. Реактивы, материалы, приборы и оборудование

2.2.1. Реактивы и материалы

Карфентразон, аналитический стандарт фирмы ФМС с содержанием д. в. 99,3 %

Карфентразон-этил, аналитический стандарт фирмы ФМС с содержанием д. в. 99,3 %

Азот, осч — ГОСТ 9293—74

Ацетонитрил — ТУ 6-09-3534—87

н-Бутанол, хч, свежеперегнанный — ГОСТ 6006—78

Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
н-Гексан, ч	ТУ 6-09-3375—78
Калий марганцово-кислый, хч	ГОСТ 20490—75
Калий марганцово-кислый, 0,1 %-ный водный раствор	
Кислота серная, конц., ч	ГОСТ 4204—77
Кислота серная, 4 н водный раствор	
Кислота соляная, конц., хч	ГОСТ 3118—77
Кислота соляная, 0,2 М водный раствор	
Насадки для колонки:	
Хроматон N-супер, 5 % ОУ-17 (0,16-0,20 мм), Лахема, Чехия	
Хроматон N-AW, 5 % SE-30 (0,16—0,20 мм), Хемапол, Чехия	
Натрий двууглекислый (бикарбонат), хч, 5 %-ный водный раствор	ГОСТ 4201—79
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, чда	ГОСТ 4233—77
Толуол, хч	ГОСТ 19433—88
Хлористый метилен	ГОСТ 19433—88
Эфир диэтиловый (для наркоза, Фармакопея СССР)	

2.2.2. Приборы и оборудование

Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 34104—80Е
Водоструйный насос	ГОСТ 10696—75
Воронки делительные на 250 мл	ГОСТ 10054—75
Воронки для фильтрования, стеклянные	ГОСТ 8613—75
Встряхиватель механический	ТУ 64-1-1081—73
Испаритель ротационный ИР-1М	ТУ 25-11-917—74
Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 мл, КПШ-100, КПШ-250	ГОСТ 10394—72
Колбы мерные на 25, 50, 100 мл	ГОСТ 1770—74
Концентраторы грушевидные (конические) НШ29 КГУ-100-14/19, ТС	ГОСТ 10394—72
Пипетки мерные на 0,1; 1,0; 5,0; 10 мл	ГОСТ 20292—74
Палочки стеклянные	

Стаканы стеклянные на 100 мл	ГОСТ 6236—72
Фильтры бумажные «Красная лента»	ТУ 6-09-1678—86
Хроматограф газовый с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов «Цвет-550» или другой аналогичного типа	

2.3. Подготовка к определению

2.3.1. Подготовка и кондиционирование колонки для газожидкостной хроматографии

Готовую насадку (5 % ОУ-17 на Хроматоне-супер или 5 % 5Е-30 на Хроматоне N-AW) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 280 °С в течение 8—10 ч.

2.3.2. Приготовление стандартных растворов

Взвешивают 50 мг карфентразона или карфентразон-этила в мерной колбе на 50 мл, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартные растворы № 1, концентрация 1 мг/мл).

Стандартные растворы № 1 можно хранить в холодильнике в течение 6 месяцев. Методом последовательного разбавления готовят стандартные растворы карфентразон-этила в ацетоне с концентрациями 0,1; 0,05; 0,02 и 0,01 мкг/мл для построения калибровочного графика. Хроматографируют по 5 мкл каждого из полученных пяти растворов и строят график зависимости величины сигнала детектора от концентрации карфентразон-этила.

Методом разбавления готовят стандартный раствор карфентразона в ацетоне с концентрацией 10 мкг/мл (стандартный раствор № 2, хранится в холодильнике 1 месяц). Для построения графика отбирают в концентратор 1 мл стандартного раствора № 2, упаривают досуха в токе воздуха или азота и проводят бутилирование, как указано в п. 2.5.1.2.2. После охлаждения в концентратор добавляют 10 мл гексана, 15—20 мл воды и перемешивают (встряхивают). После разделения фаз отбирают 5 мл гексанового слоя и переносят в мерную колбу на 50 мл, доводят объем до метки гексаном. Получают раствор с концентрацией бутилового эфира карфентразона, соответствующей 0,1 мкг карфентразона на мл. Из него методом последовательного разбавления готовят стандартные растворы в гексане с концентрациями, соответствующими 0,05; 0,02 и 0,01 мкг карфентразона на мл для построения калибровочного графика. Хроматографируют по 5 мкл каждого из полученных пяти растворов и

строят график зависимости величины сигнала детектора от концентрации карфентразона.

2.3.3. Приготовление бутилирующего раствора

Осторожно приливают 2 мл концентрированной серной кислоты к 80 мл н-бутанола в мерной колбе на 100 мл, перемешивают и доводят до метки бутанолом. Готовят непосредственно перед определением. Н-Бутанол рекомендуется перегонять перед приготовлением раствора.

2.4. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79). Отобранные пробы зерна и соломы подсушивают до стандартной влажности и хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре при комнатной температуре. Для длительного хранения пробы почвы подсушиваются при комнатной температуре в отсутствии прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в течение года. Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм, зерно и солому измельчают на лабораторной мельнице.

2.5. Описание определения

2.5.1. Вода

2.5.1.1. *Определение карфентразон-этила.* Пробу воды объемом 50 мл помещают в делительную воронку емкостью 250 мл, подщелачивают 5 %-ным водным раствором бикарбоната натрия до pH 8—9. В воронку добавляют 50 мл гексана, встряхивают воронку в течение 1—2 мин и после расслаивания фаз верхнюю гексановую фракцию сливают в концентратор, пропуская ее через безводный серно-кислый натрий. Водную фракцию еще дважды экстрагируют гексаном порциями по 50 мл, встряхивая каждый раз воронку в течение 1—2 мин. Экстракты соединяют и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре бани не выше 4 000. Внимание! Водную фазу не выбрасывать, используется для определения карфентразона. Сухой остаток растворяют в 25 мл гексана и вводят в хроматограф 5 мкл раствора.

2.5.1.2. *Определение карфентразона.*

2.5.1.2.1. Экстракция и очистка экстракта. Из водного остатка после дела 2.5.1.1 отбирают аликвоту объемом 10 мл, переносят в делительную воронку емкостью 100—250 мл и подкисляют 4 н серной кислотой

до pH 2—3. Добавляют в воронку 10 мл диэтилового эфира, воронку встряхивают и после разделения фаз верхний эфирный слой переносят в химический стакан объемом 100 мл. Экстракцию эфиром повторяют еще раз, используя 10 мл эфира. Водную фазу отбрасывают.

Эфирные экстракты объединяют, переносят в делительную воронку, добавляют в воронку 20 мл 5 %-ного водного раствора бикарбоната натрия и встряхивают воронку 1—2 мин. После разделения слоев водную фазу сливают в химический стакан объемом 100 мл, подкисляют раствор 4 н серной кислотой до pH 2—3. Осторожно! Возможно разбрызгивание раствора! По окончании выделения пузырьков углекислого газа содержимое стакана возвращают в делительную воронку, добавляют 10 мл эфира, встряхивают воронку 1—2 мин и после разделения слоев верхний эфирный слой сливают в концентратор, пропуская его через безводный серно-кислый натрий. Экстракцию повторяют, используя еще 10 мл эфира. Эфирные экстракты объединяют в концентраторе и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре бани не выше 40 °С.

2.5.1.2.2. Бутилирование. К сухому остатку в концентраторе добавляют 1 мл 2 %-ного раствора концентрированной серной кислоты в бутаноле. Плотно (!) закрывают концентратор пробкой и нагревают при 100 °С в течение 60 мин. После охлаждения добавляют в концентратор 10 мл гексана и 15—25 мл дистиллированной воды, встряхивают 3 мин. После разделения фаз 5 мкл гексановой фракции (верхней) вводят в хроматограф.

2.5.2. Почва

Навеску почвы массой 25 г помещают в коническую колбу объемом 250 мл, добавляют 10 мл 0,2 н соляной кислоты, перемешивают встряхиванием, прибавляют 40 мл ацетонитрила и встряхивают смесь на встряхивателе в течение 1 ч. Дают осадку отстояться (предпочтительно центрифугирование) и растворитель декантируют в концентратор через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще 2 раза, встряхивая пробу с 40 мл ацетонитрила в течение 30 мин. Экстракт фильтруют через тот же фильтр в концентратор.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С до объема примерно 10 мл. Добавляют в концентратор 5 мл ацетонитрила и 50 мл дистиллированной воды. Полученный раствор подкисляют 4 н серной кислотой до pH 1—2 (примерно 2 мл кислоты) и переносят в делительную ворон-

ку объемом 250 мл. Извлекают карфентразон двумя порциями по 25 мл хлористого метилена, встряхивая воронку во время каждой экстракции в течение 1—2 мин. После разделения фаз переносят нижнюю метилен хлоридную фракцию в чистую делительную воронку, а водную отбрасывают. Прибавляют в делительную воронку 25 мл 5 %-ного водного раствора бикарбоната натрия, встряхивают воронку в течение 1 мин и после разделения фракций верхнюю водную фазу собирают в химический стакан объемом 100 мл. Повторяют экстракцию еще раз с 25 мл раствора бикарбоната натрия. Водные фазы объединяют в стакане, а метилен хлоридную фракцию отбрасывают.

Водную фракцию переносят в делительную воронку, прибавляют 25 мл гексана, встряхивают воронку в течение 1 мин и после разделения слоев верхнюю гексановую фракцию отбрасывают, а нижнюю возвращают в воронку. Водную фракцию в воронке подкисляют 4 н серной кислотой до pH 1—2. Осторожно! Возможно разбрызгивание раствора! Прибавляют 25 мл хлористого метилена, встряхивают воронку в течение 1 мин и после разделения слоев нижний метилен хлоридный слой сливают в концентратор через слой безводного серно-кислого натрия. Повторяют экстракцию хлористым метиленом еще раз, используя 25 мл метилен хлорида. Метилен хлоридные экстракты объединяют в концентраторы, а водную фракцию отбрасывают. Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Далее поступают, как указано в разделе 2.5.1.2.2.

2.5.3. Зерно

К навеске 10 г размолотого зерна в конической колбе емкостью 250 мл добавляют 50 мл смеси ацетонитрила с 0,2 н соляной кислотой (соотношение 80 : 20) и встряхивают смесь 0,5 ч на встряхивателе. Экстракт фильтруют в концентратор через бумажный фильтр «красная лента» методом декантации. Повторяют экстракцию еще два раза, используя каждый раз по 25 мл экстрагирующей смеси и встряхивая по 0,5 ч. Экстракты объединяют в концентраторе. Объединенные экстракты упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С до объема примерно 30 мл. Переносят остаток в делительную воронку объемом 250 мл, обмывая концентратор 30 мл дистиллированной воды. В воронку с водной фазой прибавляют около 10 мл 4 н серной кислоты, доводя pH до 1—2.

Прибавляют в воронку 10 мл 0,1 %-ного водного раствора марганцовокислого калия и встряхивают воронку в течение 1 мин. Затем экст-

рагируют карфентразон двумя порциями по 15 мл диэтилового эфира, встряхивая каждый раз воронку в течение 1 мин. Эфирные экстракты собирают в химический стакан объемом 100 мл и переносят в чистую делительную воронку, а водную фазу отбрасывают.

В делительную воронку с эфирным экстрактом приливают 25 мл 5 %-ного водного раствора бикарбоната натрия, встряхивают воронку в течение 1 мин и после разделения фаз водную фазу собирают в химический стакан. Внимание! Для полного разделения фаз содержимое воронки должно выстояться 10—15 мин. Следы эфира в водной фазе недопустимы. Повторяют экстракцию еще раз. Водную фракцию объединяют в стакане и возвращают в воронку, а эфирную отбрасывают. Подкисляют водную фракцию в воронке 4 н серной кислотой до pH 1—2 (примерно 10 мл). Осторожно! Возможно вспенивание и разбрызгивание раствора! По окончании реакции прибавляют в воронку 25 мл толуола, встряхивают ее в течение 1 мин и после разделения слоев нижний толуоловый слой сливают в концентратор, пропуская его через безводный сернокислый натрий. Повторяют экстракцию еще раз, используя то же количество толуола. Толуоловые фракции объединяют в концентраторе и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре 50 °С. Далее поступают, как указано в разделе 2.5.1.2.2.

2.5.4. Солома

К навеске 5 г измельченной соломы в конической колбе емкостью 250 мл добавляют 100 мл смеси ацетонитрила с 0,2 н соляной кислотой (соотношение 80 : 20). Встряхивают смесь в течение 1,5 ч на встряхивателе. Экстракт фильтруют в коническую колбу через бумажный фильтр «красная лента». Повторяют экстракцию смесью ацетонитрила с соляной кислотой еще раз, используя такой же объем экстрагента и встряхивая смесь 1,5 ч. Экстракты объединяют в колбе, отбирают из колбы аликвоту экстракта объемом 40 мл в концентратор, прибавляют 50 мл 5 %-ного раствора бикарбоната натрия и упаривают ацетонитрил на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С до постоянного объема водной фазы.

Водную фазу из концентратора переносят в делительную воронку, споласкивая концентратор 30 мл дистиллированной воды, и подкисляют раствор 4 и серной кислотой до pH 1—2. Осторожно! Возможно разбрызгивание раствора! Далее поступают, как указано в разделе 2.5.3, начиная с абзаца 2.

После бутилирования добавляют в раствор 5 мл н-гексана, а не 10 мл.

2.6.1. Условия хроматографирования

Хроматограф «Цвет-550» или «Цвет-600» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с пределом детектирования по Линдану не выше 4×10^{-14} г/см^3.

Вода, почва. Хроматограф «Цвет-600». Носитель Хроматон N AW, размер частиц 0,16—0,20 мм, неподвижная фаза 5 % SE-30. Колонка стеклянная, спиральная, длина 1 м, внутренний диаметр 3 мм. Рабочая шкала электрометра 32×10^{10} или 64×10^{10}. Скорость движения ленты самописца 300 мм/ч.

Карфентразон в виде бутилового эфира. Температура испарителя - 290 °С, термостата колонки 230 °С, детектора – 340 °С. Газовый режим: азот – 30 мл/мин.

Абсолютное время удерживания карфентразона – 1 мин 33 с. Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,05—0, 5 нг.

Карфентразон-этил. Температура испарителя 290 °С, термостата колонки 215° С, детектора – 340 °С.

Абсолютное время удерживания карфентразон-этила – 1 мин 40 с. Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,05—0,5 нг.

Зерно, солома. Хроматограф «Цвет-550». Носитель Хроматон N-супер, размер частиц 0,16—0,20 мм, неподвижная фаза 5 % ОУ-17. Колонка стеклянная, спиральная, длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм. Рабочая шкала электрометра 16×10^{10} или 8×10^{10}. Скорость движения ленты самописца 200 мм/час.

Карфентразон в виде бутилового эфира. Температура испарителя - 290 °С, термостата колонки 280 °С, детектора – 340 °С. Газовый режим: азот – 40 мл/мин.

Абсолютное время удерживания карфентразона – 14 мин 32 с. Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,05—0,5 нг. Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю высоту пика.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрациями карфентразона и карфентразон-этила 0,1 мкг/мл соответственно, разбавляют.

2.6.2. Обработка результатов анализов

Содержание карфентразон-этила в пробах воды рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{S_{пр} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{ст} \cdot m} \cdot P \text{, где}$$

X – содержание карфентразон-этила в пробе, мг/л;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мм;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m – масса анализируемого образца, мл;

P – содержание карфентразон-этила в аналитическом стандарте, %.

Содержание карфентразон-этила по карфентразону в пробах воды, почвы, зерна и соломы определяют по формуле:

$$X = \frac{S_{пр} \cdot A \cdot V \cdot K}{100 \cdot S_{ст} \cdot m} \cdot P \text{, где}$$

X – содержание карфентразон-этила в пробе, мг/л;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика бутилового эфира стандарта, мм;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика бутилового эфира образца, мм;

A – концентрация карфентразона в бутилилированном стандартном растворе, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m – масса анализируемого образца, мг;

P – содержание карфентразона в аналитическом стандарте;

K – коэффициент пересчета молекулярных масс карфентразона и карфентразон-этила, равный 1,073.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами и сжатыми газами.

4. Разработчики

Калинин В. А., проф., к. с-х. н.; Калинина Т. С., к. с-х. н.; Довгилевич Е. В., к. биол. н.; Довгилевич А. В., к. хим. н.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева. 127550, Москва, Тимирязевский пр., 2, кафедра химических средств защиты растений. Телефон: 976-02-20; факс: 976-43-26.

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

Сборник методических указаний

Выпуск 1

Редакторы Акопова Н. Е., Кожока Н. В. Кучурова Л. С., Максакова Е. И.
Технические редакторы Климова Г. И., Ломанова Е. В.

Подписано в печать 29.01.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 22.0

Тираж 1500 экз. Заказ 6417

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11
Отделение реализации, тел. 198-61-01

Отпечатано в филиале Государственного ордена Октябрьской Революции
ордена Трудового Красного Знамени Московского предприятия
«Первая Образцовая типография» Министерства Российской Федерации
по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
113114, Москва, Шлюзовая наб., 10, тел.: 235-20-30

gost.e-ecolog.ru