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

проверено только 2015

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 (MB 46513, MB 45950, MB 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 клопиралида в семенах, масле и соломке льна, в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1976—05

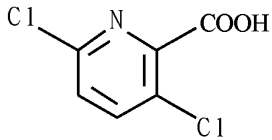
1. Вводная часть

1.1. Краткая характеристика препарата

Действующее вещество (д.в.): клопиралид.

Название д.в. по номенклатуре ИЮПАК: 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновая кислота.

Структурная формула д.в.:



Эмпирическая формула д.в.: $C_6H_3Cl_2NO_2$.

Молекулярная масса д.в.: 192,0.

Химически чистое вещество: кристаллы белого цвета.

Температура плавления д.в.: 151—152 °С.

Растворимость д.в. (г/кг) при 20 °С: в воде – 1,0, циклогексаноне– 387, ацетоне – 153, ксилоле – 6,5.

В обычных условиях устойчив, с органическими и неорганическими основаниями образует хорошо растворимые в воде соли.

1.2. Краткая токсикологическая характеристика д.в.

LD_{50} для крыс – 4 300—5 000 мг/кг, LC_{50} (96 ч) для рыб – 103,5 мг/л. Нетоксичен для пчел и других насекомых.

Гигиенические нормативы: ВМДУ в семенах и масле рапса – 0,5 мг/кг.

1.3. Область применения препаратов

Гербицид для борьбы с некоторыми однолетними и многолетними двудольными сорными растениями.

2. Метод определения клопиралида в семенах, масле и соломке льна, в семенах и масле рапса с применением капиллярной газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении остаточных количеств клопиралида из анализируемого объекта органическими растворителями, проведении очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и метилировании клопиралида диазометаном.

Количественное определение проводят методом внешнего стандарта с применением капиллярной газожидкостной хроматографии и использованием детектора электронного захвата (ДЭЗ).

2.1.2. Избирательность метода

Метод специфичен в присутствии других применяемых пестицидов. Проведение очистки экстрактов, а также использование капиллярной колонки и селективного детектора позволяет устранять влияние коэкстрактивных веществ на результаты анализа.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица

Метрологические параметры метода

Метрологические параметры	Анализируемые объекты:		
	семена льна и рапса	масло льна и рапса	соломка льна
Предел обнаружения, мг/кг	0,01	0,02	0,04
Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	0,01—0,08	0,02—0,16	0,04—0,32
Среднее значение определения, %	80,0	77,4	80,7
Стандартное отклонение, %	5,8	6,9	5,5
Относительное стандартное отклонение, %	3,4	3,8	3,2

2.2. Реактивы, растворы, материалы

Аналитический стандарт клопиралида
Азот газообразный вч — 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
н-Гексан, хч — ТУ 6-09-3375—78
Дихлорметан, хч — ТУ 6-09-2662—77
Изооктан эталонный — ГОСТ 12433—83
Калия гидроокись, чда — ГОСТ 24363—80
Натрий серно-кислый б/в (сульфат), чда — ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, чда — ГОСТ 4233—77
N-Нитрозометилмочевина, хч — ТУ 6-09-11-1643—82
Серная кислота, осч — ГОСТ 14262—78
Смесь н-гексан:этиловый эфир, 50 : 50, по объему
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

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф с ДЭЗ
Колонка хроматографическая кварцевая капиллярная длиной 30 м, внутренним диаметром

0,32 мм с неподвижной фазой ВР-50, толщина пленки – 0,5 мкм	
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 химические конусные	ГОСТ 25336—82
Индикаторная бумага универсальная	ТУ 6-09-1181—76
Колбы-концентраторы емкостью 100 и 250 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные емкостью 100 и 300 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы мерные со шлифом емкостью 25, 50, 100 мл	ГОСТ 1770—74
Колпачки алюминиевые для герметизации флаконов	ГОСТ Р.51314—99
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
Приспособление для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442—73
Пробирки мерные со шлифом емкостью 5,0 мл	ГОСТ 1770—74
Стаканы химические на 100, 200 и 500 мл	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении.	
Установка для упаривания растворителей в токе азота.	
Установка ультразвуковая «Серьга» УЗМ002 или аналогичная	
Флаконы стеклянные (типа пенициллиновых) емкостью 5,0 мл	ТУ 64-2-10—87
Электроплитка	ГОСТ 14919—83

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. Приготовление стандартных растворов

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

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

В модельных опытах при изучении полноты извлечения используют аналогично приготовленные растворы клопиралида в гексане.

Для приготовления калибровочных растворов в мерные пробирки со шлифом емкостью 5,0 мл вносят по 1,0 мл рабочих растворов клопиралида с концентрациями 0,2; 0,4; 0,8 и 1,6 мкг/мл. Растворитель в пробирках упаривают в токе азота досуха и проводят метилирование клопиралида по п.2. 4.3.

2.4.3. Метилирование клопиралида

В пробирки с сухим остатком добавляют по 2,0 мл свежеприготовленного по п. 2.4.5 эфирного раствора диазометана. Пробирки закрывают пробками и ставят на 12—14 часов (на ночь) в холодильник с температурой 4—6 °С. После этого в пробирки добавляют по 1,0 мл изооктана и упаривают растворители в токе азота до 1,0 мл.

2.4.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа (п. 2.7.3) вводят по 1 мкл приготовленных по п. 2.4.3 растворов, содержащих клопиралид (в виде производного) в концентрациях 0,2; 0,4; 0,8 и 1,6 мкг/мл. 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 клопиралида в рабочем растворе в мкг/мл.

2.4.5. Приготовление эфирного раствора диазометана (из расчета метилирования экстрактов 2 проб)

N-нитрозометилмочевину массой 0,5 г помещают во флакон емкостью 2,0—3,0 мл и герметизируют резиновой пробкой и колпачком с помощью приспособления для обжима колпачков на флаконах. Этиловый эфир объемом 4,0 мл вносят в другой флакон емкостью 5,0 мл, герметизируют резиновой пробкой и колпачком и охлаждают в морозильной камере холодильника в течение 30 мин.

После этого флаконы через предварительно проколотые пробки соединяют гибкой тефлоновой трубкой (внутр.диам. ~ 1,5—2,0 мм), одним концом погружая ее в этиловый эфир на всю глубину (флакон с охлажденным этиловым эфиром обязательно должен еще иметь свободный выход в атмосферу). Во флакон с нитрозометилмочевиной, используя шприц с тонкой иглой и прокалывая пробку, добавляют по каплям по стенке 50 % водный раствор гидроокиси калия (~ 0,3 мл) до прекращения реакции. Этиловый эфир при насыщении диазометаном окрашивается в ярко желтый цвет.

Внимание! Приготовление эфирного раствора диазометана и процедуру метилирования необходимо обязательно проводить в работающем вытяжном шкафу.

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 21.08.1979г., № 2051—79.

Пробы семян просушивают до стандартной влажности и хранят при комнатной температуре в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

Пробы соломки просушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

Пробы масла хранят в холодильнике при 4—6 °С в закрытой стеклянной таре.

2.6. Подготовка проб к определению

Пробы семян перед анализом рассыпают на бумаге или кальке и пинцетом удаляют включения. Семена измельчают на лабораторной мельнице и после перемешивания измельченной массы отбирают усредненную аналитическую пробу.

Пробы соломки измельчают и после перемешивания измельченной массы отбирают усредненную аналитическую пробу.

2.7. Проведение определения

2.7.1. Семена льна и рапса

2.7.1.1. Экстракция клопиралида и очистка экстракта.

Аналитическую пробу семян массой 20 ± 0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 300 мл, добавляют 150 мл смеси ацетон : дистиллированная вода (90 : 10), 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. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл смеси ацетон : дистиллированная вода (90 : 10), которую также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят 150 мл смеси ацетон : дистиллированная вода (90 : 10) и встряхивают в течение 60 минут. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр красная лента в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл смеси ацетон : дистиллированная вода (90 : 10), которую также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель до объема 10—20 мл при температуре 40 °С. В колбу-концентратор добавляют 200 мл бидистиллированной воды, 2,0 мл 5,0 %-го водного раствора серной кислоты и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильник и выдерживают при температуре 4—6 °С в течение 4—5 ч. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» в делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 10 % водный раствор гидроокиси калия до pH 9—10, 10 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 мл дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 15 минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и

отбрасывают. Процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 мл дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 мл н-гексана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 5 минутного отстаивания нижний водный слой сливают в химический стакан емкостью 500 мл, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 75 мл смеси гексан : этиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний, гексано-эфирный, фильтруют через фильтр «синяя лента» со слоем безводного сульфата натрия (толщина ~ 1,0—1,5 см) в колбу-концентратор емкостью 150 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 мл смеси гексан : этиловый эфир (50 : 50). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным гексано-эфирным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители при температуре 40 °С до объема 3—5 мл. Остаток экстракта количественно переносят в мерную пробирку со шлифом емкостью 10 мл и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре 40 °С.

2.7.1.2. Метилирование клопиралида.

В пробирку с сухим остатком добавляют 2,0 мл свежеприготовленного по п. 2.4.5. эфирного раствора диазометана. Пробирку закрывают пробкой и ставят на 12—14 ч (на ночь) в холодильник с температурой 4—6 °С. После этого в пробирку добавляют 1,0 мл изооктана и упаривают растворители в токе азота до 1,0 мл. Газохроматографический анализ на содержание клопиралида проводят по п. 2.7.4.

2.7.2. Масло льна и рапса

2.7.2.1. Экстракция клопиралида и очистка экстракта.

Пробу масла массой 10,0 ± 0,1 г растворяют в 50 мл н-гексана (насыщенного ацетонитрилом) в плоскодонной колбе емкостью 100 мл и после этого гексановый раствор масла переносят в делительную воронку емкостью 250 мл. Колбу промывают 50 мл ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и переносят его в воронку. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После 5 минутного отстаивания нижний ацетонитрильный слой сливают в колбу-концентратор емкостью 100 мл.

Колбу промывают еще 25 мл ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и также переносят в воронку (250 мл). Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин, отстаивают 5 мин и нижний ацетонитрильный слой объединяют с предыдущим. Верхний гексановый слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным ацетонитрильным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель досуха при температуре 50 °С. Сухой остаток растворяют в 20 мл ацетона. К раствору добавляют 200 мл бидистиллированной воды, 2,0 мл 5,0 %-го водного раствора серной кислоты и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильник и выдерживают при температуре 4—6 °С в течение 4—5 ч. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр белая лента в делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 10 %-й водный раствор гидроокиси калия до pH 9—10, 10 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 мл дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 15 минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 мл дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 мл н-гексана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 5 минутного отстаивания нижний водный слой сливают в химический стакан емкостью 500 мл, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 75 мл смеси гексан : этиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний, гексано-эфирный, фильтруют через фильтр «синяя лента» со слоем безводного сульфата натрия (толщина ~ 1,0—1,5 см) в колбу-концентратор емкостью 150 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 мл смеси гексан : этиловый эфир (50 : 50). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным гексано-эфирным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители при температуре 40 °С до объема 3—5 мл. Остаток экстракта количественно переносят в мерную пробирку со шлифом емкостью 10 мл и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре 40 °С.

2.7.2.2. Метилирование клопиралида.

В пробирку с сухим остатком добавляют 2,0 мл свежеприготовленного по п. 2.4.5 эфирного раствора диазометана. Пробирку закрывают пробкой и ставят на 12—14 ч (на ночь) в холодильник с температурой 4—6 °С. После этого в пробирку добавляют 1,0 мл изооктана и упаривают растворители в токе азота до 1,0 мл. Газохроматографический анализ на содержание клопиралида проводят по п. 2.7.4.

2.7.3. Соломка льна

2.7.3.1. Экстракция клопиралида и очистка экстракта.

Аналитическую пробу соломки массой 5,0 ± 0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 300 мл, добавляют 150 мл смеси ацетон : дистиллированная вода (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. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл смеси ацетон : дистиллированная вода (90 : 10), которую также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят 150 мл смеси ацетон : дистиллированная вода (80 : 20) и встряхивают в течение 60 мин. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» в колбу-концентратор емкостью 250 мл. Содержимое колбы с пробой промывают 50 мл смеси ацетон : дистиллированная вода (90 : 10), которую также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединенным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель до объема 10—20 мл при температуре 40 °С. В колбу-концентратор добавляют 200 мл бидистиллированной воды, 2,0 мл 5,0 %-го водного раствора серной кислоты и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильник и выдерживают при температуре 4—6 °С в течение 4—5 ч. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» в делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 10 %-й водный раствор гидроокиси калия до pH 9—10, 10 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 мл дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 15 минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 мл дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 мл насыщенного

водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 мл н-гексана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний водный слой сливают в химический стакан емкостью 500 мл, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку емкостью 500 мл. В воронку добавляют 75 мл смеси гексан : этиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний, гексано-эфирный, фильтруют через фильтр «синяя лента» со слоем безводного сульфата натрия (толщина ~ 1,0—1,5 см) в колбу-концентратор емкостью 150 мл. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 мл смеси гексан : этиловый эфир (50 : 50). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединенным гексано-эфирным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители при температуре 40 °С до объема 3—5 мл. Остаток экстракта количественно переносят в мерную пробирку со шлифом емкостью 10 мл и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре 40 °С.

2.7.3.2. Метилирование клопиралида.

В пробирку с сухим остатком добавляют 2,0 мл свежеприготовленного по п. 2.4.5. эфирного раствора диазометана. Пробирку закрывают пробкой и ставят на 12—14 часов (на ночь) в холодильник с температурой + 4—6 °С. После этого в пробирку добавляют 1,0 мл изооктана и упаривают растворители в токе азота до 1,0 мл. Газохроматографический анализ на содержание клопиралида проводят по п. 2.7.4.

2.7.4. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с ДЭЗ.

Колонка хроматографическая кварцевая капиллярная длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой BP-50 (OV-17, HP-17, DB-17), толщина слоя – 0,5 мкм.

Температура колонки: программирование от 100 °С (3 мин) до 280 °С (25 мин) со скоростью 8,0 °С/мин.

Температура испарителя: 240 °С.

Температура детектора: 300 °С.

Расход газов: газа-носителя (азот в/ч) – 1,5 $см^3$/мин, дополнительного газа (азот вч) к ДЭЗ – 40 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы: 1 мкл.

Время удерживания клопиралида (в виде производного): 14,20 ± 0,05мин.

Предел детектирования: 0,1 нг.

Линейный диапазон детектирования: 0,2—2,0 нг.

2.7.5. Обработка результатов анализа

Содержание клопиралида рассчитывают методом внешнего стандарта по формуле:

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

X – содержание клопиралида в пробе, мг/кг;

H_1 – высота (площадь) пика анализируемого вещества, мм (мм^2);

H_0 – высота (площадь) пика стандартного вещества, мм (мм^2);

A – концентрация стандартного раствора клопиралида, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования мл;

m – 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 ГОСТ ИСО 5725-1—6. 2002 «Точность (парвильность и прецизионность методов и результатов измерений».

5. Разработчики

П. А.Тарарин, Т. А. Маханькова, Л. В. Григорьева (ВНИИ защиты растений, Санкт-Петербург).