

**ГОСТ 30061—93**

**М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т**

---

**ЗЕРНО И СОЛОМА  
ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР,  
ЛУК РЕПЧАТЫЙ, ПОЧВА**

**МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ УРОВНЯ ОСТАТОЧНЫХ  
КОЛИЧЕСТВ ГЕРБИЦИДА СТАРАНЕ**

**Издание официальное**

**БЗ 4—98**

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ,  
МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ**

**М и н с к**

Предисловие

- 1 РАЗРАБОТАН Российской Федерацией  
ВНЕСЕН Техническим секретариатом Межгосударственного  
Совета по стандартизации, метрологии и сертификации -
- 2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации,  
метрологии и сертификации 21 октября 1993 г.  
За принятие проголосовали:

Наименование Государства	Наименование национального органа по стандартизации
Республика Беларусь	Госстандарт Беларусь
Республика Казахстан	Казглавстандарт
Российская Федерация	Госстандарт России

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4 Переиздание. Ноябрь 1998 г.

© Издательство стандартов, 1994  
© ИПК Издательство стандартов, 1999

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

каждого раствора флуоресцина, полученного по 6.3.1.1, или очищенного экстракта исследуемого объекта, полученного по 6.3.1.

При хроматографировании наличие остаточного количества гербицида старане регистрируется самописцем прибора в виде пика со временем удерживания пика, полученного из рабочего стандартного раствора.

Градуировку хроматографа по стандартным растворам флуоресцина проводят ежедневно перед началом измерения. Работу прибора контролируют в течение дня, зводя стандартный раствор через каждые 6 анализируемых проб.

Высоту пика каждого раствора флуоресцина измеряют и строят график зависимости высоты от концентрации ( $\text{мкг}/\text{см}^3$ ).

Из каждой пробы исследуемого объекта для хроматографирования микрощипцем отбирают 3 раза по 5  $\text{мкдм}^3$  и вычисляют среднюю высоту пика. Высота ликов в пробе исследуемого объекта должна быть в пределах высоты пика гербицида, содержащегося в соответствующем рабочем стандартном растворе.

Если высота пика в пробе исследуемого объекта больше, чем стандартного раствора концентрации 0,1  $\text{мкг}/\text{см}^3$ , то пробу разбавляют.

## 6.5 Обработка результатов

6.5.1 Уровень остаточного количества гербицида старане  $X$  в  $\text{мг}/\text{кг}$  испытуемого продукта вычисляют по формуле

$$X = \frac{H \cdot c \cdot V \cdot V_0}{H_1 \cdot m \cdot V_1},$$

где  $H$  — высота пика рабочего стандартного раствора, мм;

$H_1$  — высота пика исследуемого объекта, мм;

$c$  — концентрация стандартного раствора,  $\text{мкг}/\text{см}^3$ ;

$V$  — объем гексанового экстракта после бутилирования, подготовленный для хроматографирования,  $\text{см}^3$ ;

$V_0$  — общий объем экстракта,  $\text{см}^3$ ;

$V_1$  — объем экстракта, взятый для очистки,  $\text{см}^3$ ;

$m$  — масса исследуемого объекта, г.

6.5.2 За окончательный результат измерения принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, расхождения между которыми не должны превышать  $\pm 10\%$  относительных.

Полнота определения старане составляет, в процентах:

$78,0 \pm 3,1$  — в зерне;

$91,0 \pm 4,2$  — в соломе;

$81,0 \pm 3,8$  — в луке;

$100,0 \pm 5,2$  — в почве.

## 7 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ РАБОТ

7.1 Технику безопасности работ проводят по документации, указанной в приложении Б.

### ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное)

#### ОТБОР ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРБИЦИДА СТАРАНЕ

Отбор проб проводят по «Унифицированным правилам отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», утвержденным 21.08.79 г. № 205н—79.

### ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное)

#### ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ РАБОТ

Технику безопасности работ при определении гербицида старане проводят по «Правилам устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях санитарно-эпидемиологических учреждений системы Минздрава», утвержденным 20.01.81 г. № 425б—81.

Ключевые слова: гербицид, старане, флуороксипир, зерно, солома, репчатый лук, почва, хроматография, раствор, экстракция

ОКСТУ 2409

Редактор *Т.С. Шеко*  
Технический редактор *Н.С. Гришанова*  
Корректор *А.С. Черноусова*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Подписано в печать 29.12.98. Усл. печ. л. 0,93.  
Уч.-изд. л. 0,67. Тираж 100 экз. С1684. Зак. 9.

---

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.  
Набрано в Калужской типографии стандартов  
Отпечатано в ИПК Издательство стандартов

## СОДЕРЖАНИЕ

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	2
3 Аппаратура, материалы, реактивы	3
4 Отбор проб	4
5 Подготовка к измерению	4
6 Проведение измерения	5
7 Техника безопасности работ	9
Приложение А Отбор проб для определения гербицида старапе	9
Приложение Б Техника безопасности работ	9

## МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

**ЗЕРНО И СОЛОМА ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР, ЛУК РЕПЧАТЫЙ, ПОЧВА****Метод измерения уровня остаточных количеств гербицида старане**

Grain and straw of cereals, onion, soil.

Method for determination of the residue level of herbicide Starane.

Дата введения 1995—01—01

**I ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ**

Настоящий стандарт распространяется на зерно и солому зерновых культур, репчатый лук, почву и устанавливает метод измерения уровня остаточных количеств гербицида старане посредством газожидкостной хроматографии.

Гербицид старане (флуороксипир) — новый селективный послевсходовый препарат, эффективный в борьбе с двудольными сорняками, устойчивыми к 2,4-Д и 2М-4Х, (подмаренник цепкий, виды горца, звездчатка средняя, одуванчик и др.) и многолетними корнеотпрысковыми сорняками (выонок полевой) на посевах зерновых культур. Проходит испытания на плантациях лука.

Метод основан на извлечении старане щелочным раствором этанола или ацетона; гидролизе I-метилгептилового эфира флуороксипира; очистке экстракта и определении получаемой флуороксипир-кислоты после бутилирования на газовом хроматографе, снабженном детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) или по захвату электронов (ДЭЗ) с использованием полу полярной силиконовой неподвижной фазы и газа-носителя — азота. Нижний предел чувствительности метода составляет 0,01—0,05 мг/кг.

## 2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты и технические условия:

- ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия  
ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия  
ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия  
ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия  
ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия  
ГОСТ 4328—77 Натрий гидроксид. Технические условия  
ГОСТ 5962—67 Спирт этиловый ректифицированный. Технические условия  
ГОСТ 6006—78 Бутанол-1. Технические условия  
ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия  
ГОСТ 7328—82 Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия  
ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия  
ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия  
ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия  
ГОСТ 20015—88 Хлороформ. Технические условия  
ГОСТ 23932—90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия  
ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия  
ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры  
ГОСТ 29169—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

## 3 АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Хроматограф газовый («Цвет 550», «Цвет 600»), оборудованный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов или детектором по захвату электронов (предпочтителен детектор с  $^{63}\text{Ni}$ ) с пределом детектирования по лииздану не выше  $4 \times 10^{-14} \text{ г}/\text{см}^3$  и следующими характеристиками:

показания электрометра  $4 \times 10^{10}$  или  $8 \times 10^{10}$  ( $4 \times 10^{-12} \text{ A}$  или  $8 \times 10^{-12} \text{ A}$ );

скорость движения ленты самописца 240 мм/ч;  
 колонка стеклянная спиральная — длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм;  
 носитель-Инертон-Супер с размером частиц 0,12—0,16 мм и неподвижной фазой 5 % ХЕ-60;  
 температура колонки 240 °С, детектора — 300 °С, испарителя — 260 °С;  
 скорость газа-носителя 30 см<sup>3</sup>/мин;  
 объем вводимой пробы 5 мкдм<sup>3</sup>;  
 абсолютное время удерживания бутилового эфира флуороксирипа 6 мин;  
 линейность детектирования сохраняется в пределах 0,025—0,5 нг;

альтернативная фаза — 5 % OV-225 на Инертоне-Супер, расход газа-носителя 30 см<sup>3</sup>/мин; абсолютное время удерживания 6 мин 18 с.

Прибор для перегонки растворителей стеклянный по ГОСТ 25336.

Микрошипци МШ-10А по нормативной документации.

Аппарат для встряхивания по нормативной документации.

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М по нормативной документации или другой аналогичного типа.

Водоструйный насос по ГОСТ 25336.

Баня водяная по нормативной документации.

Весы аналитические лабораторные по нормативной документации.

Весы лабораторные общего назначения и образцовые по ГОСТ 24104.

Колбы конические плоскодонные вместимостью 100 и 250 см<sup>3</sup> с пробками по ГОСТ 25336.

Воронки для фильтрования стеклянные по ГОСТ 25336.

Концентраторы грушевидные на шлифах со стеклянными пробками, КГУ-100, ТС.

Пипетки мерные на 0,1; 1,0; 5,0; 10,0; 25,0 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29169—91.

Стаканы стеклянные по ГОСТ 25336.

Цилиндры мерные стеклянные по ГОСТ 1770.

Колбы мерные по ГОСТ 1770.

Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 23932.

Пластиники для тонкослойной хроматографии по нормативной документации.

Фильтры бумажные по ГОСТ 12026 и «синяя лента» по нормативной документации.

Флуороксипир (кислота).

Ацетон по ГОСТ 2803.

Спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 5962.

Н-Гексан по нормативной документации, х. ч.

Кислота серная концентрированная по ГОСТ 4204, х. ч.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х. ч.

Натрий гидроксид по ГОСТ 4328, х. ч.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 83, х. ч.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Хлороформ медицинский по ГОСТ 20015.

Спирт Н-бутиловый по ГОСТ 6006, х. ч.

Азот особой чистоты по ГОСТ 9293.

Примечание ... Допускается использовать аппаратуру и мерные средства измерения с такими же или лучшими метрологическими характеристиками.

#### 4 ОТВОР ПРОБ

4.1 Отбор проб проводят по документации, указанной в приложении А.

#### 5 ПОДГОТОВКА К ИЗМЕРЕНИЮ

5.1 Приготовление стандартных растворов старане

5.1.1 *Приготовление основного стандартного раствора № 1 (1 мг/см<sup>3</sup>)*.

Взвешивают навеску флуороксирира 0,05 г с погрешностью  $\pm 0,0001$  г, помещают ее в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, растворяют и доводят до метки этанолом. Хранят стандартный раствор № 1 в холодильнике при температуре 4 °C в течение 1 мес.

5.1.2 *Приготовление стандартного раствора № 2 (25 мкг/см<sup>3</sup>)*

Раствор готовят последовательным разбавлением стандартного раствора № 1.

5.1.3 *Приготовление 10, 20 и 40 %-ных водных растворов гидроксида натрия*

Взвешивают соответственно 100, 200 и 400 г с погрешностью  $\pm 0,01$  г гидроксида натрия в термостойком стеклянном стакане вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и осторожно, при постоянном перемешивании, прибавляют около 600 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Происходит сильное разогревание (!). После растворения щелочи стакан охлаждают, раствор переносят в мерную колбу вместимостью

1000 см<sup>3</sup>, ополаскивая стакан дистиллированной водой не менее двух раз, и доводят объем раствора до метки.

**5.1.4 Приготовление 2 и 4 %-ных спиртовых растворов гидроксида натрия**

Берут по 100 см<sup>3</sup> 20 %-ного и 40 %-ного водного раствора гидроксида натрия, помещают в мерные колбы вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки этиловым спиртом при тщательном перемешивании.

**5.1.5 Приготовление раствора серной кислоты концентрации с  $(H_2SO_4) = 1 \text{ моль/дм}^3$**

56 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты осторожно вливают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, содержащую около 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Происходит сильное нагревание (!). Раствор перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и доводят до метки дистиллированной водой.

**5.1.6 Приготовление растворов гидрокарбоната натрия концентрации с  $(NaHCO_3) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$  и  $0,25 \text{ моль/дм}^3$**

Взвешивают соответственно 42 или 21 г гидрокарбоната натрия с погрешностью  $\pm 0,01$  г, помещают его в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, добавляют около 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, тщательно перемешивают до полного растворения осадка и доводят объем до метки дистиллированной водой.

**5.1.7 Приготовление 2 %-ного раствора серной кислоты в бутаноле для бутилирования**

Осторожно приливают 2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты к 88 см<sup>3</sup> бутанола в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, перемешивают и доводят объем до метки бутанолом.

Перед приготовлением раствора для удаления воды бутанол следует перегнать в стеклянном приборе для перегонки растворителя.

**5.1.8 Подготовка хроматографической колонки**

Готовую насадку (5 % ХЕ-60 на Инертоне-Супер) засыпают в стеклянную колонку и уплотняют вакуумом. Колонку закрывают стекловатой, устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют в токе азота при температуре 240 °C в течение 8—10 ч, не подключая к детектору.

## 6 ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

**6.1 Приготовление рабочего стандартного раствора для составления градуировочного графика флуороксипира**

Отбирают 1 см<sup>3</sup> из стандартного раствора № 2 (5.1.2), током

теплого воздуха или азота удаляют растворитель (этанол) и проводят бутилирование сухого остатка флуороксирила по 6.3.1.

6.2 Экстракция и очистка экстрактов зерна, соломы, лука, почвы

6.2.1 Зерно и солому подготавливают для проведения экстракции по 4.1.

Навеску муки массой ( $10 \pm 0,01$ ) г или измельченной соломы массой ( $5 \pm 0,01$ ) г помещают в коническую колбу вместимостью 100—250 см<sup>3</sup>, прибавляют туда 50 см<sup>3</sup> 2 %-ного раствора гидроксида натрия в этаноле, интенсивно встряхивают в течение 1 ч и оставляют на 16—18 ч, после чего колбу встряхивают 5 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр, 10 см<sup>3</sup> фильтрата переносят в делительную воронку и проводят очистку экстракта.

6.2.1.1 Для этого в делительную воронку добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты (по 5.1.5), 18 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 10 см<sup>3</sup> хлороформа. Воронку встряхивают 5 мин и после расслаивания растворителей нижний слой сливают в чистый стеклянный стакан, затем снова добавляют 10 см<sup>3</sup> хлороформа и 5 мин встряхивают.

Хлороформенные фракции объединяют в стакане, водно-этаноловый слой отбрасывают, воронку ополаскивают дистиллированной водой и хлороформовую фракцию возвращают в делительную воронку, обмывая стакан 2—3 см<sup>3</sup> хлороформа.

Затем в делительную воронку приливают 10 см<sup>3</sup> 0,25 М водного раствора гидрокарбоната натрия, приготовленного по 5.1.6, встряхивают ее 5 мин и после разделения слоев нижний хлороформовый слой отбрасывают.

В оставшейся в воронке водной фракции добавляют 5 см<sup>3</sup> 1 М раствора серной кислоты, приготовленного по 5.1.5, и 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Не закрывая воронку пробкой, осторожно встряхивают ее до полного прекращения выделения углекислого газа. Затем прибавляют 10 см<sup>3</sup> хлороформа, встряхивают 5 мин и сливают нижний слой растворителя через слой безводного сернокислого натрия в грушевидный концентриатор.

Экстракцию повторяют, приливая 10 см<sup>3</sup> хлороформа. Хлороформовые фракции объединяют и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани 40 °С, после чего проводят бутилирование сухого остатка.

6.2.2 Из подготовленного по 4.1 для экстракции измельченного или растертого репчатого лука отбирают и взвешивают навеску массой ( $25 \pm 0,01$ ) г и помещают ее в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, прибавляют туда 50 см<sup>3</sup> 4 %-ного раствора гидроксида натрия в этаноле, приготовленного по 5.1.4, энергично встряхи-

вают в течение 1 ч. Экстракт фильтруют методом декантации. Экстракцию повторяют еще с одной порцией (30 см<sup>3</sup>) растворителя. Затем экстракты объединяют и 20 см<sup>3</sup> фильтрата переносят в делительную воронку.

#### 6.2.2.1 Очистку экстракта проводят по 6.2.1.1.

6.1.3 Из почвы, подготовленной по 4.1 для экстракции, отбирают навеску, соответствующую 25 г воздушно-сухой почвы, помещают ее в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и приливают туда 50 см<sup>3</sup> 2 %-ного раствора гидроксида натрия в этаноле, приготовленного по 5.1.4, для чернозема — 5 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора гидроксида натрия в воде и 45 см<sup>3</sup> ацетона. Колбу интенсивно встряхивают в течение 1 ч и оставляют на 16—18 ч, после чего встряхивают в течение 10—15 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр методом декантации и 10 см<sup>3</sup> фильтрата переносят в делительную воронку.

6.2.3.1 Очистку экстракта проводят по 6.2.1.1, но используют 0,5 М раствор гидрокарбоната натрия, приготовленный по 5.1.6.

#### 6.3. Бутилирование сухого остатка

6.3.1 Сухой остаток в концентраторе, полученный по 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3, растворяют в 1 см<sup>3</sup> 2 %-ного раствора серной кислоты в бутаноле, приготовленного по 5.1.7. Концентратор плотно закрывают стеклянной пробкой на шлифе и помещают в водяную баню при температуре 100°C на 30 мин, затем охлаждают и приливают туда 27 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 10 см<sup>3</sup> гексана, встряхивают в течение 5 мин и после разделения слоев хроматографируют.

6.3.1.1 Приготовление градуировочного графика рабочего стандартного раствора флуороксилира

Берут 5 см<sup>3</sup> гексанового экстракта, после бутилирования сухого остатка флуороксилира, полученного по 6.1, переносят его в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, доводят гексаном до метки, перемешивают и получают раствор с концентрацией флуороксилира 0,5 мкг/см<sup>3</sup>.

Затем последовательным разбавлением готовят растворы с концентрациями: 0,1; 0,05; 0,04; 0,03; 0,02; 0,01 и 0,005 мкг/см<sup>3</sup> для хроматографирования.

#### 6.4 Хроматографирование

Хроматограф должен быть подготовлен к работе по 5.1.8 (колонка подключается к детектору) и выведен на рабочий режим согласно характеристикам по разделу 3.

6.4.1 *Хроматографирование рабочего стандартного раствора флуороксилира и очищенного экстракта исследуемого объекта*

В испаритель хроматографа микрошприцем вводят 5 мкдм<sup>3</sup>