

УДК 543.054

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ
ГЕРБИЦИДА ГАЛАУКСИФЕН-МЕТИЛА В ЯЧМЕНЕ И РАПСЕМ. Ф. ЗАЯЦ¹⁾, С. М. ЛЕЩЕВ²⁾¹⁾Институт защиты растений, ул. Мира, 2, 223011, агрогородок Прилуки, Минский р-н, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

На основании экспериментально определенных при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ констант (P) и коэффициентов (D) распределения подобраны оптимальные условия извлечения галауксифен-метила из зерна, соломы и зеленой массы ячменя; семян, масла и зеленой массы рапса. Также подобраны условия очистки экстрактов. На первой стадии для извлечения пестицида использовали ацетонитрил, подкисленный ацетонитрил или смесь воды и ацетонитрила. Обнаружено, что галауксифен-метил является слабогидрофобным веществом и проявляет в водных растворах свойства слабого основания. Для очистки экстрактов растительного материала были успешно использованы экстракционные системы гексан – 1 моль/л водный раствор соляной кислоты и гексан – 10 % водный раствор K_2HPO_4 (для нейтрализации кислоты и повышения константы извлечения за счет эффекта высаливания). В результате такой обработки получают достаточно чистые образцы, что позволяет определять остаточные количества галауксифен-метила с помощью широко распространенной жидкостной хроматографии с диодно-матричным (ультрафиолетовым) детектированием в ячмене и рапсе на максимально допустимом уровне или ниже.

Ключевые слова: жидкостная экстракция; галауксифен-метил; методика пробоподготовки; жидкостная хроматография; ячмень; рапс.

THE DEVELOPMENT OF METHODS FOR
THE DETERMINATION OF RESIDUES OF THE HERBICIDE
HALAUXIFEN-METHYL IN BARLEY AND RAPEM. F. ZAYATS^a, S. M. LESCHEV^b^aInstitute of Plant Protection, 2 Mira Street, Pryluki 223011, Minsk District, Belarus^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: M. F. Zayats (mikhail_zayats@tut.by)

Optimal conditions for the extraction of halauxifen-methyl from grain, straw and green mass of barley; seeds, oil and green mass of rape, as well as the conditions for the purification of extracts were selected on the basis of the distribution constants (P) and distribution coefficients (D) experimentally determined at a temperature of $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. At the first stage, acetonitrile, or acidified acetonitrile, or a mixture of water and acetonitrile were used to extract the pesticide. Halauxifen-methyl was found to be a weakly hydrophobic substance and it exhibits the properties of a weak base in aqueous

Образец цитирования:

Заяц МФ, Лещев СМ. Разработка методик определения остаточных количеств гербицида галауксифен-метила в ячмене и рапсе. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;1:59–65.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-59-65>

For citation:

Zayats MF, Leschev SM. The development of methods for the determination of residues of the herbicide halauxifen-methyl in barley and rape. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;1:59–65. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-59-65>

Авторы:

Михаил Федорович Заяц – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории динамики пестицидов.

Сергей Михайлович Лещев – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Mikhail F. Zayats, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of pesticide dynamics.

mikhail_zayats@tut.by

Sergey M. Leschev, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

leschev.sergey54@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

solutions. For the purification of plant material extracts hexane – 1 mol/L aqueous solution of hydrochloric acid and hexane – 10 % K_2HPO_4 aqueous solution were successfully used (to neutralize the acid and increase the extraction constant due to the salting out effect). The samples obtained after purification are sufficiently pure. So, the residual amounts of halauxifen-methyl can be determined by widespread liquid chromatography with diode array (ultraviolet) detection at the level, which is equal or lower to the maximum allowable content of herbicide in barley and rape.

Key words: solvent extraction; halauxifen-methyl; sample preparation method; liquid chromatography; barley; rape.

Введение

Одним из новых пестицидов, проходящих регистрационные испытания в Беларуси, является гербицид GF-3488, КЭ (5 г/л галауоксифен-метила (XDE-729 метил), 120 г/л клопиралида) фирмы *Дау АгроСаенсес* (США). Ввиду отсутствия среди адаптированных в Беларуси методик определения остаточных количеств входящего в его состав галауоксифен-метила (рис. 1) необходимо было провести соответствующую процедуру.

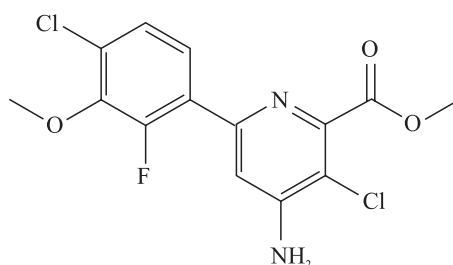


Рис. 1. Структурная формула галауоксифен-метила
Fig. 1. The structural formula of halauxifen-methyl

Галауоксифен-метил является термически нестабильным веществом и разлагается до достижения температуры кипения. Поэтому его определяют методом жидкостной хроматографии. Для упрощения пробоподготовки анализируемых образцов на содержание остаточных количеств галауоксифен-метила, а также для его надежной идентификации используют тандемный масс-спектрометрический детектор [1–3]. Такие приборы в Беларуси пока не нашли широкого распространения и часто применяются для решения специфических научных задач. Поэтому разработка простых методик пробоподготовки ячменя и рапса для определения остаточных количеств галауоксифен-метила на доступном хроматографическом оборудовании представляется актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Реактивы. Использовали аналитический стандарт галауоксифен-метила фирмы *Дау АгроСаенсес* с содержанием основного вещества 97,4 %, ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ, гексан «х. ч.», аммоний серноокислый «ч. д. а.», калий фосфорнокислый двухзамещенный 3-водный «х. ч.», кислоту соляную «х. ч.», кислоту ортофосфорную (85 %), кислоту хлорную «х. ч.» (66,1 %). Деионизированную воду получали с помощью системы подготовки воды Direct-Q 3 UV System (*Millipore*, США).

Условия хроматографирования. Анализ проводился на высокоэффективном жидкостном хроматографе HP 1100 (*Hewlett Packard*, Германия) с диодно-матричным детектором и программным обеспечением *HP ChemStation*. Хроматографическое разделение выполнялось на стальной колонке длиной 15 см и с внутренним диаметром 2,1 мм, заполненной фазой Kinetex[®] EVO C18 с размером частиц 2,6 мкм, пор – 100 Å.

Температура колонки 35 °С. Время анализа 35 мин.

Подвижная фаза № 1 для ВЭЖХ: 0,01 моль/л раствор фосфорной кислоты в деионизированной воде.

Подвижная фаза № 2 для ВЭЖХ: ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ.

Скорость потока элюента 0,12 мл/мин.

Элюирование проводилось в градиентном режиме. С момента ввода пробы до 9,0 мин объемное соотношение подвижных фаз № 1 и 2 составляло 45 : 55. Затем в течение 1,0 мин содержание подвижной фазы № 2 увеличивалось с 55 до 100 % и оставалось постоянным до 17,0 мин, потом уменьшалось до 55 % в течение 1,0 мин и далее оставалось постоянным.

Рабочая длина волны 250 нм.

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводили по 20 мкл рабочего стандартного раствора галауксифен-метила с концентрациями 10,0; 5,00; 2,00; 0,500; 0,200; 0,100 и 0,0500 мкг/мл. Осуществляли не менее трех параллельных измерений и находили среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации. Строили градуировочный график зависимости площадей хроматографических пиков от концентрации (мкг/мл) соединений в растворе.

Идентификацию галауксифен-метила проводили по сопоставлению времени удерживания пиков на хроматограмме с временем удерживания пиков стандартов.

Время выхода галауксифен-метила 6,6–7,0 мин.

При данных условиях линейный диапазон детектирования галауксифен-метила составлял 1,00–200 нг, что при объеме ввода пробы 20 мкл соответствует концентрации галауксифен-метила в анализируемом растворе 0,0500–10,0 мг/л. Коэффициенты детерминации градуировочных графиков R^2 были не менее 0,999.

Количественное определение проводили методом абсолютной калибровки.

Определение концентраций галауксифен-метила в воде, водно-ацетонитрильных растворах вплоть до концентрации ацетонитрила 40 об. % и $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л водном растворе HCl выполняли при непосредственном их вводе в хроматограф. Концентрацию галауксифен-метила в водно-ацетонитрильных растворах с содержанием ацетонитрила 60–95 об. % находили после предварительного разбавления водой в 2–10 раз. Определение концентраций галауксифен-метила в гексане, дихлорметане и ацетонитриле осуществлялось после предварительного выдувания растворителя в токе воздуха и растворения в смеси ацетонитрила и воды (45 : 55 по объему).

Определение констант и коэффициентов распределения галауксифен-метила в экстракционных системах гексан – вода, гексан – водно-ацетонитрильные растворы, гексан – ацетонитрил, дихлорметан – вода, гексан – $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л водный раствор HCl выполняли путем соотношения равновесных концентраций в обеих фазах.

Константы и коэффициенты распределения галауксифен-метила между гексаном и водными растворами HCl с концентрациями 0,100 и 1,00 моль/л, гексаном и 10 % водным раствором K_2HPO_4 , дихлорметаном и водными растворами HCl с концентрациями $1,00 \cdot 10^{-2}$; 0,100 и 1,00 моль/л рассчитывались по убыли концентрации пестицида из гексана и дихлорметана соответственно. При этом соотношение фаз подбиралось таким образом, чтобы убыль составляла не менее 30 %.

Относительные стандартные отклонения вычисленных констант распределения (P) не превышали 10 %, как и в случае экстракции других органических веществ [4].

Результаты исследований и их обсуждение

Из рис. 1 и 2, табл. 1 видно, что, несмотря на присутствие в молекуле сильнополярных групп, галауксифен-метил является гидрофобным пестицидом, что, по-видимому, обусловлено сильной делокализацией заряда между ароматическими кольцами молекулы и, как следствие, снижением роли сольватации полярных групп водными растворами.

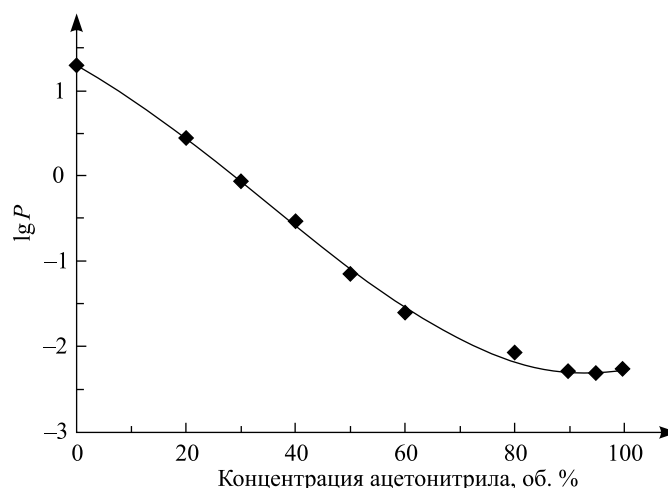


Рис. 2. Логарифмы констант (P) распределения галауксифен-метила между гексаном и водными растворами ацетонитрила

Fig. 2. Logarithms of the distribution constants (P) of halauxifen-methyl between hexane and aqueous solutions of acetonitrile

В то же время гидрофобность галауксифен-метила выражена довольно слабо, что не позволяет извлекать его из воды в гексан с концентрированием. Переход от воды к 10 % водному раствору K_2HPO_4 повышает логарифм константы распределения галауксифен-метила до 1,86, тем самым открывая возможность концентрирования и более полного извлечения пестицида в гексан. Очевидно, что повышение концентрации высаливателя способствует еще большему росту константы распределения галауксифен-метила. Однако отметим, что водные растворы такого сильного высаливателя, как карбонат калия, не подходят для этих целей. Причина тому – создаваемая солью сильнощелочная среда, в которой происходит гидролиз входящей в молекулу галауксифен-метила сложноэфирной группы.

Переход от системы гексан – вода к системе дихлорметан – вода, в которой инкременты полярных групп логарифмов констант распределения значительно больше [5–7], приводит к росту констант распределения галауксифен-метила.

Таблица 1

Логарифмы ($\lg D$) коэффициентов распределения галауксифен-метила между гексаном или дихлорметаном и водными растворами HCl с различными pH при 20 °C

Table 1

Logarithms ($\lg D$) of the distribution coefficients of halauxifen-methyl between hexane and aqueous solutions of HCl with different pH, and also between dichloromethane and aqueous solutions of HCl with different pH at 20 °C

pH водного раствора	Система	
	Гексан – HCl (вод.)	Дихлорметан – HCl (вод.)
0	–1,77	0,35
1	–0,68	1,46
2	0,28	2,37
Вода	1,29	3,42

Из данных табл. 1 следует, что галауксифен-метил является слабым основанием. При этом в системах гексан – водные растворы HCl и дихлорметан – водные растворы HCl в области pH от 2 до 0 наблюдается уменьшение $\lg D$ галауксифен-метила примерно на единицу со снижением значения pH на единицу, что находится в соответствии с закономерностью экстракции слабых оснований.

Следует учесть, что гексан, по сравнению с дихлорметаном, является более экологичным и селективным экстрагентом, позволяющим добиваться отделения на стадии очистки значительного количества матричных компонентов. Таким образом, галауксифен-метил водными растворами соляной кислоты предпочтительнее извлекать из гексана, а не из дихлорметана.

Из растительных матриц, исходя из полученных констант и коэффициентов распределения, галауксифен-метил достаточно эффективно извлекается ацетонитрилом или водно-ацетонитрильными смесями. Для облегчения последующего концентрирования упариванием на роторном вакуумном испарителе можно использовать свойство водных растворов ацетонитрила расслаиваться при добавлении неорганических солей, таких как хлорид натрия, сульфат аммония и др. [8; 9]. При растворении последнего с получением насыщенных растворов соли одновременно в присутствии гексана удается практически полностью отделить воду и предотвратить переход соли в ацетонитрильную фазу.

Что касается растительных масел, то следует учесть, что при переходе к ним от гексана вследствие значительной сольватации входящих в состав масел компонентов (моно-, ди- и триглицериды, карбоновые кислоты) извлечение пестицидов обычно сильно снижается в силу повышения коэффициентов распределения [5–7]. С учетом того что галауксифен-метил является слабым основанием, представляется перспективным использование подкисленных растворов ацетонитрила, позволяющих значительно снизить коэффициенты распределения пестицидов основной природы и, как следствие, повысить их степень извлечения по сравнению с ацетонитрилом без подкисления [6; 7]. Этот же подход годен и для извлечения галауксифен-метила из соломы ярового ячменя.

Для очистки экстрактов от гидрофобных компонентов можно использовать распределение в системе гексан – 1 моль/л водный раствор HCl, от гидрофильных компонентов – распределение в системе гексан – 10 % водный раствор K_2HPO_4 . При этом гидрофосфат калия, облегчающий переход между стадиями очистки, также пригоден для нейтрализации соляной кислоты. Гексановые экстракты после упаривания на роторном вакуумном растворителе перед хроматографическим анализом необходимо растворить в подвижной фазе и отфильтровать, используя подходящие шприцевые фильтры.

Пробоподготовка растительной продукции

Образец измельченной **зеленой массы ярового рапса либо зерна ярового ячменя** массой 10 г или **зеленой массы ярового ячменя** массой 5 г помещают в центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой объемом 50 мл, прибавляют 10 мл воды и 20 мл ацетонитрила. Пробирку интенсивно встряхивают 2 мин, добавляют 7 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 5 мл гексана и встряхивают еще 2 мин. Затем ее центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин. Из среднего ацетонитрильного слоя отбирают аликвоту 15 мл, переносят в грушевидную колбу на 50 мл и упаривают до ~0,3 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а после выдувают досуха в токе воздуха.

К сухому остатку в грушевидной колбе на 50 мл добавляют 5 мл гексана и извлекают галауоксифен-метил двумя порциями 1 моль/л водным раствором HCl по 1 мл, интенсивно встряхивая грушевидную колбу в течение 2 мин.

Солянокислые экстракты объединяют в центрифужных пробирках с завинчивающейся крышкой объемом 15 мл, добавляют 5 мл 10 % водного раствора K_2HPO_4 и извлекают галауоксифен-метил двумя порциями гексана по 5 мл.

Гексановые экстракты объединяют в грушевидной колбе на 50 мл и упаривают до ~0,3 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а затем выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток растворяют в 1 мл смеси ацетонитрила и воды (55 : 45 по объему), пропускают через тефлоновый шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, и аликвоту 20 мкл вводят в хроматограф.

Образец измельченной **солемы ярового ячменя** массой 3 г помещают в центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой объемом 50 мл, прибавляют 40 мл ацетонитрила и 0,2 мл 66,1 % хлорной кислоты. Пробирку интенсивно встряхивают 2 мин. Ацетонитрильный экстракт фильтруют бумажным фильтром «синяя лента». Из фильтрата отбирают аликвоту 20 мл, переносят в грушевидную колбу на 50 мл и упаривают до ~1,0 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а затем выдувают в токе воздуха досуха (может остаться плохо выдуваемая жидкость объемом ~0,2 мл).

Грушевидную колбу на 50 мл с остатком после выдувания ополаскивают последовательно 2 и 1 мл 1 моль/л водного раствора HCl. Водную фазу объединяют, фильтруя через тефлоновый шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм в центрифужную пробирку объемом 15 мл с завинчивающейся крышкой. Добавляют 6 мл 10 % водного раствора K_2HPO_4 и извлекают галауоксифен-метил двумя порциями гексана по 5 мл. Для лучшего расслоения фаз пробирки можно отцентрифугировать при 3000 об/мин в течение 3 мин.

Гексановые экстракты объединяют в грушевидной колбе на 50 мл и упаривают до ~0,3 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а затем выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток растворяют в 1 мл смеси ацетонитрила и воды (55 : 45 по объему), пропускают через тефлоновый шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, и аликвоту 20 мкл вводят в хроматограф.

Образец измельченных **семян озимого рапса** массой 10 г помещают в центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой объемом 50 мл, добавляют 30 мл ацетонитрила и встряхивают 2 мин. Пробирку центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин. Аликвоту супернатанта объемом 20 мл переносят в остродонную 50-миллилитровую колбу и упаривают до масляного остатка на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С. К остатку добавляют 15 мл гексана, насыщенного ацетонитрилом, и перемешивают до растворения масла. Затем добавляют 3 мл свежеприготовленного 0,1 моль/л раствора хлорной кислоты в ацетонитриле (0,141 мл HClO_4 в 15 мл ацетонитрила) и встряхивают в течение 2 мин. Верхний гексановый слой отбрасывают, а нижний слой промывают 10 мл гексана, насыщенного ацетонитрилом, гексан отбрасывают. После к ацетонитрильному экстракту добавляют 3 мл 1 моль/л водного раствора HCl, и полученный раствор промывают 1 раз 2 мл гексана. Гексан отбрасывают. Затем к ацетонитрильному экстракту добавляют 15 мл 10 % водного раствора гидрофосфата калия. Пестициды экстрагируют дважды по 10 мл гексана.

При медленном расслоении фаз после экстракции на какой-либо стадии содержимое колбы переносят в центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой объемом 50 мл и центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин.

Гексановые экстракты объединяют в грушевидной колбе на 50 мл и упаривают до ~0,5 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а затем выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток растворяют в 1 мл смеси ацетонитрила и воды (55 : 45 по объему), пропускают через тефлоновый шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, и аликвоту 20 мкл вводят в хроматограф.

Образец **масла озимого рапса** массой 5 г помещают в центрифужную 50-миллилитровую пробирку с завинчивающейся крышкой, добавляют 15 мл гексана, насыщенного ацетонитрилом, и перемешивают до растворения масла. Затем добавляют 3 мл свежеприготовленного 0,1 моль/л раствора хлорной кислоты в ацетонитриле (0,141 мл HClO_4 в 15 мл ацетонитрила) и встряхивают 2 мин. Пробирку цен-

трифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин. Верхний гексановый слой отбрасывают, а нижний слой промывают 10 мл гексана, насыщенного ацетонитрилом, гексан отбрасывают. После этого к ацетонитрильному экстракту добавляют 3 мл 1 моль/л водного раствора HCl, и полученный раствор промывают 1 раз 2 мл гексана. Гексан отбрасывают. Затем к ацетонитрильному экстракту добавляют 15 мл 10 % водного раствора K₂HPO₄. Пестициды экстрагируют дважды по 10 мл гексана.

Для лучшего расслоения фаз каждый раз после экстракции пробирки центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин.

Гексановые экстракты объединяют в грушевидной колбе на 50 мл и упаривают до ~0,5 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а затем выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток растворяют в 1 мл смеси ацетонитрила и воды (55 : 45 по объему), пропускают через тefлоновый шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, и аликвоту 20 мкл вводят в хроматограф.

После очистки получают достаточно чистые образцы, что позволяет определять остаточные количества галауоксифен-метила на максимально допустимом уровне (МДУ) или ниже с помощью широко распространенной жидкостной хроматографии с диодно-матричным (ультрафиолетовым) детектированием (рис. 3, табл. 2).

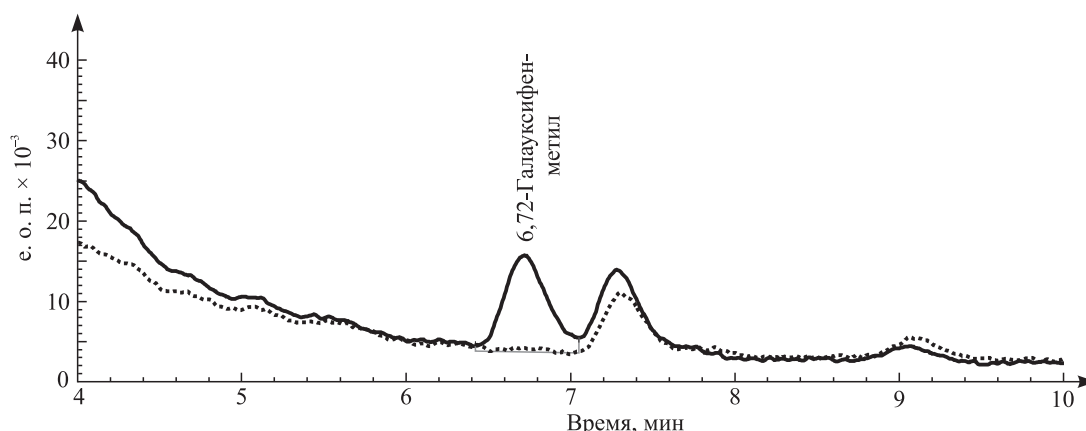


Рис. 3. Наложенные хроматограммы образцов зерна ячменя без добавки (пунктирная линия) и с добавкой 0,04 мг/кг галауоксифен-метила (сплошная линия), подготовленные по разработанной методике

Fig. 3. Overlaid chromatograms of barley grain samples without addition (dashed line) and with the addition of 0.04 mg/kg of halauxifen-methyl (solid line), prepared by the developed method

Таблица 2

Метрологические параметры разработанных методик определения галауоксифен-метила в растительной продукции

Table 2

Metrological parameters of the developed methods for determining of halauxifen-methyl in plant products

Анализируемый объект	Матрица	МДУ, мг/кг	Параметр ($P = 0,95, n = 6$)				
			Предел определения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S , %	Доверительный интервал среднего, %
Ячмень	Зерно	0,02	0,02	0,02–0,40	78,2	3,7	± 3,0
	Солома	–	0,05	0,05–4,0	75,6	3,9	± 2,4*
	Зеленая масса	–	0,04	0,04–0,8	75,9	4,0	± 2,6*
Рапс	Семена	0,05	0,02	0,02–0,4	87,8	4,7	± 3,8
	Масло	–	0,04	0,04–0,8	77,4	4,0	± 3,2
	Зеленая масса	–	0,02	0,02–0,4	75,4	6,1	± 4,0*

* $n = 10$.

Таким образом, разработанные методики являются достаточно простыми, надежными, экспрессными (около 2 ч на 4 образца), довольно дешевыми, характеризуются хорошей точностью, повторяемостью результатов и низкими пределами определения, что позволяет находить галауоксифен-метил на МДУ или ниже в ячмене и рапсе [10].

Указанные методики были апробированы и успешно использованы в лаборатории динамики пестицидов Института защиты растений для анализа образцов ячменя и рапса на содержание остаточных количеств галауоксифен-метила после применения препарата GF-3488, КЭ (5 г/л галауоксифен-метила, 120 г/л клопиралида) на данных культурах.

Библиографические ссылки

1. Zhao H, Xu J, Dong F, Liu X, Wu Y, Wu X, Zheng Y. Simultaneous determination of three herbicides in wheat, wheat straw, and soil using a quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method with ultra high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*. 2015;38(7):1164–1171. DOI: 10.1002/jssc.201401234.
2. Halauxifen-methyl [Internet]. [Cited 2018 November 1]. Available from: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/117501_48557785_der-fate_850.6100.pdf.
3. Mukherjee S, Goon A, Ghosh B, Kundu A, Chakrabarti K, Roy S, Bhattacharyya A. Persistence behaviour of a mixed formulation (florasulam 10 % + halauxifen methyl 10.4 % WG) in wheat. *Journal of Crop and Weed*. 2014;10(2):414–418.
4. Leschev SM. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances. *Ion Exchange and Solvent Extraction*. 2001;15:295–330.
5. Заяц МФ. Разработка экстракционной методики пробоподготовки растительных масел при определении остаточных количеств пестицидов класса неоникотиноидов. *Весці Нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. 2017; 1:57–65.
6. Zayats MF, Leschev SM, Zayats MA. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography. *Analytical Chemistry Research*. 2015;3:37–45. DOI: 10.1016/j.ancr.2014.11.004.
7. Zayats MF, Leschev SM, Zayats MA. A novel method of determination of some pesticides in vegetable oils based on dissociation extraction followed by gas chromatography/mass spectrometry. *Food Additives & Contaminants. Part A*. 2016;33:1337–1345. DOI: 10.1080/19440049.2016.1209575.
8. Wen RZ, Yu MQ, Jiang L, Feng L, Deng W, Chen B. A Proton nuclear magnetic resonance (1 H NMR) investigation of NaCl-induced phase separation of acetonitrile-water mixtures. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2017;(8):657–667. DOI: 10.4236/ajac.2017.810048.
9. Valente IM, Gonçalves LM, Rodrigues JA. Another glimpse over the salting-out assisted liquid-liquid extraction in acetonitrile/water mixtures. *Journal of Chromatography A*. 2013;1308:58–62. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.08.014.
10. Plants. EU Pesticide Database. Search pesticide residues [Internet]. [Cited 2018 November 2]. Available from: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>.

References

1. Zhao H, Xu J, Dong F, Liu X, Wu Y, Wu X, Zheng Y. Simultaneous determination of three herbicides in wheat, wheat straw, and soil using a quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method with ultra high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*. 2015;38(7):1164–1171. DOI: 10.1002/jssc.201401234.
2. Halauxifen-methyl [Internet]. [Cited 2018 November 1]. Available from: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/117501_48557785_der-fate_850.6100.pdf.
3. Mukherjee S, Goon A, Ghosh B, Kundu A, Chakrabarti K, Roy S, Bhattacharyya A. Persistence behaviour of a mixed formulation (florasulam 10 % + halauxifen methyl 10.4 % WG) in wheat. *Journal of Crop and Weed*. 2014;10(2):414–418.
4. Leschev SM. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances. *Ion Exchange and Solvent Extraction*. 2001;15:295–330.
5. Zayats MF. Development of the extraction method of sample preparation for determination of neonicotinoid insecticide residues in vegetable oils. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*. 2017;1:57–65. Russian.
6. Zayats MF, Leschev SM, Zayats MA. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography. *Analytical Chemistry Research*. 2015;3:37–45. DOI: 10.1016/j.ancr.2014.11.004.
7. Zayats MF, Leschev SM, Zayats MA. A novel method of determination of some pesticides in vegetable oils based on dissociation extraction followed by gas chromatography/mass spectrometry. *Food Additives & Contaminants. Part A*. 2016;33:1337–1345. DOI: 10.1080/19440049.2016.1209575.
8. Wen RZ, Yu MQ, Jiang L, Feng L, Deng W, Chen B. A Proton nuclear magnetic resonance (1 H NMR) investigation of NaCl-induced phase separation of acetonitrile-water mixtures. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2017;(8):657–667. DOI: 10.4236/ajac.2017.810048.
9. Valente IM, Gonçalves LM, Rodrigues JA. Another glimpse over the salting-out assisted liquid-liquid extraction in acetonitrile/water mixtures. *Journal of Chromatography A*. 2013;1308:58–62. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.08.014.
10. Plants. EU Pesticide Database. Search pesticide residues [Internet]. [Cited 2018 November 2]. Available from: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>.

Статья поступила в редколлегию 02.11.2018.
Received by editorial board 02.11.2018.