Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2062—4.1.2074—06

Издание официальное

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О37

О37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 147с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

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

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 9,25

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Методические указания по определению остаточных количеств пиридабена в воде, почве и яблоках методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2062-06.....4
2. Методические указания по определению остаточных количеств триасульфурона в зерне хлебных злаков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2063-06.....15
3. Методические указания по определению остаточных количеств хизалофоп-п-этила в зерне гороха, семенах и масле подсолнечника по основному метаболиту хизалофоп-п кислоте методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2064-06.....22
4. Методические указания по определению остаточных количеств Калиевой соли сульфометурон-метила по сульфометурон-метилу в воде и почве методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2065-06.....33
5. Методические указания по определению остаточных количеств тебуконазола в семенах, масле и зеленой массе рапса методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2067-06.....45
6. Методические указания по определению остаточных количеств клетодима и его основных метаболитов клетодим сульфона и клетодим сульфоксида в масле сои методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2066-06.....52
7. Методические указания по определению остаточных количеств Пендиметалина в зерне зерновых колосовых культур, риса, кукурузы, растительных маслах, зеленой массе кукурузы, рисовой соломке методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2068-06.....63
8. Методические указания по определению остаточных количеств дитианона в винограде, виноградном соке, персиках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2069-06.....77
9. Методические указания по определению остаточных количеств Диквата в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2070-06.....88
10. Методические указания по определению остаточных количеств Трифорина в яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2071-06.....99
11. Методические указания по определению остаточных количеств бифентрина в воде, огурцах, томатах и бифентрина и малатиона в зерне пшеницы и риса методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2072-06.....109
12. Методические указания по измерению концентраций дикамбы в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2073-06...125
13. Методические указания по измерению концентраций Бромадиолона в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2074-06.....136

Утверждаю
Руководитель федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный врач
Российской федерации,
Г.Г. Онищенко
Мук 4.1.2072-06
«5» мая 2006г.
Дата введения: с 1 июля 2006 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

Методические указания по определению остаточных количеств бифентрина в воде, огурцах, томатах и бифентрина и малатиона в зерне пшеницы и риса Методом газожидкостной хроматографии.

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в воде, огурцах, томатах Бифентрина и в зерне пшеницы и риса Бифентрина и Малатиона совместно.

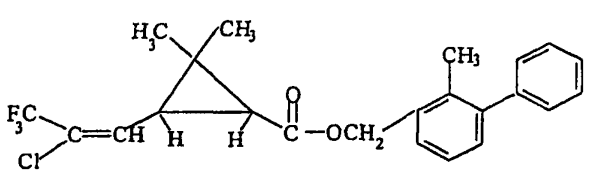
Фирма производитель: ФМРус (Россия).

Торговое название: Талстар, Семафор, Простор (смесевой препарат с Малатионом).

Название действующего вещества по ИСО: Бифентрин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2-метил-3-илметил (Z)-(1RS, 3RS)-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпроп-1-енил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула:. $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$.

Молекулярная масса: 422,9.

Изомерный состав: цис-изомер - 97 % (минимум), транс-изомер - 3 % (максимум).

Химически чистое соединение представляет собой белый кристаллический порошок.

Физическое состояние технического продукта – вязкая, затвердевающая маслянистая жидкость;

Давление насыщенного пара 0,024 мПа при 25°С.

Температура плавления: 51-66°С (технического продукта), 68-70°С (чистого химического вещества).

Плотность при 25°С: 1,210 г/см^3.

Коэффициент перераспределения октанол/вода: K_{ow} logP> 6.

Плохо растворим в гептане, метаноле, воде, относительно хорошо растворим в н-гексане и хорошо в ацетоне, хлороформе, дихлорметане, диэтиловом эфире и толуоле. Стабилен в водной среде при pH от 5,0 до 9,0. Он долго сохраняется на обработанных поверхностях в отсутствии света и относительно фотостабилен.

Период полураспада в почве от 2 до 4 месяцев (в зависимости от типа).

Краткая токсикологическая характеристика. Бифентрин относится к опасным веществам по острой пероральной токсичности ($ЛД_{50}$ крысы – 54,5 мг/кг), малоопасным по дермальной ($ЛД_{50}$ кролики – >2000 мг/кг) токсичности и умеренно опасным по ингаляционной токсичности ($ЛД_{50}$ крысы > 4940 мг/м^3). Побочные отрицательные эффекты не обнаружены.

В России установлены следующие гигиенические нормативы

ПДК в воде водоема – 0,005 мг/дм^3

МДУ (мг/кг): хлопчатник (семена, масло) – 0,015;

яблоки – 0,04;

зерно (хранящиеся запасы) – 0,2;

виноград – 0,2;

томаты, огурцы– 0,4.

ВМДУ (мг/кг): кукуруза (зерно), подсолнечник (семена) – содержание вещества не допускается в данных видах (на уровне чувствительности метода контроля).

Бифентрин – инсектицид и акарицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов, эффективно подавляет развитие вредителей из отрядов жесткокрылых, прямокрылых, двукрылых и чешуекрылых (имаго и личинки), а также некоторых видов клещей.

Зарегистрирован в России и странах СНГ под торговым названием Талстар, Семафор и Простор.

Талстар, КЭ зарегистрирован для применения на плодовых, овощных, декоративных, зерновых культурах и пастбищах против вредителей (тля, клещи, трипсы. белокрылка, хлебная жужелица, листовертки, яблонная плодожорка, блошки, пьявица, цикадки, щитовки, луговой мотылек, саранчовые, клоп вредная черепашка) с нормой расхода препарата от 0,1 до 2,24 кг/га (до 2-х обработок за сезон).

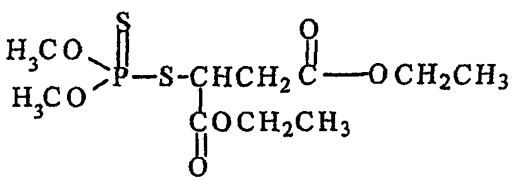
Семафор, ТПС зарегистрирован для применения на подсолнечнике, кукурузе и сахарной свекле против проволочников с нормой расхода от 2 – 2,5 кг/га.

Простор, КЭ, с содержанием действующих веществ: Малатион 400 г/л + Бифентрин 20 г/л. применяется для обработки незагруженных складских помещениях и оборудования зерноперерабатывающих предприятий с не поглощающей, а также с поглощающей поверхностью, территорий зерноперерабатывающих предприятий и зернохранилищ в хозяйствах, зерна продовольственного, семенного, фуражного, семян бобовых культур и подсолнечника (временная регистрация) против вредителей запасов с нормой расхода от 0,015 л/100м^2 до 0,125 л/100м^2 и 0,015 л/т.

Название действующего вещества по ИСО: Малатион.

Название действующего вещества по ИЮПАК: S-1,2-бис(этоксикарбонил)этил -O,O-диметилфосфородитиоат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{10}H_{19}O_6PS_2$.

Молекулярная масса: 330,4.

Технический продукт с содержанием Малатиона 95% представляет собой прозрачную темно-желтую жидкость.

Давление насыщенного пара 5,3 мПа при 30°С;

Температурой кипения: 156-157°С.

Плотность при 25°С: 1,23 г/см^3.

Коэффициент перераспределения октанол/вода: K_{ow} logP = 2,75.

Растворимость в воде - 145 мг/дм^3, плохо растворим в петролейном эфире и некоторых видах минеральных масел. Хорошо смешивается с большинством органических растворителей, в т.ч. со спиртами, эфирами, кетонами, ароматическими углеводородами.
Устойчив в нейтральной водной среде, быстро разрушается кислотами и щелочами.

Краткая токсикологическая характеристика. Малатион относится к малоопасным веществам по: острой пероральной ($ЛД_{50}$ крысы – 1375 - 5500 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ кролики – 4100 – 8800 мг/кг) токсичности, но к умеренно опасным по ингаляционной токсичности ($ЛД_{50}$ крысы 5200 мг/м^3). Побочные отрицательные эффекты не обнаружены.

В России установлены следующие гигиенические нормативы

ДСД для человека – 0,02 мг/кг/сут.

МДУ (мг/кг): зерно хлебных злаков, кукуруза, горох, соя (зерно) – 3,0;

Малатион – инсектицид и акарицид контактного и кишечного действия из группы фосфорорганических соединений, эффективно подавляет развитие вредителей из отрядов жесткокрылых, прямокрылых, двукрылых и чешуекрылых (в основном личинки), а также клещей. Отличается малым периодом защитного действия в полевых условиях. Зарегистрирован в России и странах СНГ под торговым названием Карбофос, КЭ, Фуфанон, КЭ, Кемифос, КЭ, Карбофос, СП, Фенаксин Плюс, ПР, Бунчук, КЭ для применения на плодовых, овощных, бахчевых, ягодных, декоративных и зерновых культурах, а также грибах и древесных растениях против широкого круга вредителей с нормой расхода препарата от 0,4 до 3,6 кг/га и вредителями хлебных запасов при обработке незагруженных помещений при норме расхода 0,8 мл/м^2 и зерна перед закладкой на хранение 12 -30 мл/т.

1. МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА.

1.1. Бифентрин.

Вода.

Предел обнаружения: 0,002 мг/дм^3;

Диапазон определяемых концентраций: 0,002- 0,50 мг/дм^3;

Среднее значение извлечения: 92,2 %;

Стандартное отклонение: 2,7 %;

Доверительный интервал среднего результата: $\pm$ 2,7 %.

Огурцы.

Предел обнаружения: 0,005 мг/кг;

Диапазон определяемых концентраций: 0,005- 0,05 мг/кг;

Среднее значение извлечения: 78,0 %;

Стандартное отклонение: 2,8 %;

Доверительный интервал среднего результата: ± 2,8 %.

Томаты.

Предел обнаружения: 0,005 мг/кг;

Диапазон определяемых концентраций: 0,005- 0,05 мг/кг;

Среднее значение извлечения: 77,5 %;

Стандартное отклонение: 1,9 %;

Доверительный интервал среднего результата: ± 1,6 %.

Зерно пшеницы и рис.

Предел обнаружения: 0,04 мг/кг;

Диапазон определяемых концентраций: 0,04- 0,2 мг/кг;

Среднее значение извлечения: 82,8 %;

Стандартное отклонение: 1,2 %;

Доверительный интервал среднего результата: ± 2,5 %.

1.2. Малатион.

Зерно пшеницы и рис.

Предел обнаружения: 0,6 мг/кг;

Диапазон определяемых концентраций: 0,6- 3,0 мг/кг;

Среднее значение извлечения: 93,8 %;

Стандартное отклонение: 0,9 %;

Доверительный интервал среднего результата: ± 1,9 %.

Таблица.

Полнота извлечения Бифентрина

из томатов и огурцов, Бифентрина и Малатиона из зерна пшеницы и риса.

(6 повторностей для каждой концентрации, p = 0,95)

Анализируемый объект	Добавлено мг/кг	Обнаружено мг/кг	Доверительный интервал, ±	Полнота определения, %
Бифентрин				
Томаты	0,005	0,0039	0,0004	79,4
	0,02	0,016	0,001	80,0
	0,04	0,032	0,002	80,0
	0,05	0,043	0,003	85,7

Продолжение таблицы

Анализируемый объект	Добавлено мг/кг	Обнаружено мг/кг	Доверительный интервал, ±	Полнота определения, %
Огурцы	0,005	0,0039	0,0008	78,0
	0,02	0,0166	0,0015	80,3
	0,04	0,03	0,005	77,7
	0,05	0,039	0,0035	78,2
Зерно пшеницы и риса	0,04	0,034	0,0044	84,0
	0,08	0,030	0,0042	81,5
	0,1	0,073	0,004	80,0
	0,2	0,171	0,006	85,5
Малатион				
Зерно пшеницы и риса	0,6	0,536	0,027	89,4
	1,2	1,116	0,054	93,0
	1,5	1,451	0,039	96,7
	3,0	2,888	0,064	96,3

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ.

Метод основан на определении Бифентрина методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации ионов после его экстракции из объектов анализа органическим растворителем, очистки экстракта путем перераспределения между двумя несмешивающимися растворителями и при необходимости методом колоночной хроматографии на силикагеле.

Малатион при одновременном присутствии с Бифентрином определяется таким же методом, при этом разделение достигается за счет подбора условий хроматографирования.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

В прилагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых при выращивании огурцов и томатов, а также для обработки зерновых запасов.

3. ПОСУДА, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ.

3.1. Средства измерений.

Газовый хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов ^{63}Ni "Цвет-600" с пределом детектирования по Линдану не выше $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3 или другой аналогичного типа.

Хроматограф газовый «Кристалл2000М», с детектором электронного захвата, ЭЗД.

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 24104-2001.

Весы лабораторные, ГОСТ 19491-74.

Колбы мерные на 25, 50, 100 см^3, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц на 1 и 10 мм^3, ТУ 2.833.106.

Пипетки мерные на 0,1; 1,0; 5,0; 10 мл, ГОСТ 20292-74.

Цилиндры мерные на 50 и 100 см^3, ГОСТ 1770-74.

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы.

Бифентрин, аналитический стандарт 98%, фирма ФМРус.

Малатион, аналитический стандарт 98 %, фирма ФМРус.

Ацетон, ос.ч., ТУ 6-09-3513-86.

Ацетонитрил, ТУ 6-09-3534-87.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72,

Газ-носитель - азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78.

Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76,.

Натрий хлористый, насыщенный водный раствор

Натрий хлористый, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Неподвижные фазы для ГЖХ: ХЕ-60, 5% на Инертоне-супер (0,16-0,20 мм);
SE-30, 5% на Хроматоне N-AW-DMCS (0,25-0,32 мм);
SE-30, 5% на Хроматоне N-AW, DMCS (0,16-0,20 мм)
Хемапол, Чехия.

Силикагель L (100/160 меш) Хемапол. Чехия.

Спирт метиловый, ГОСТ 6995-77.

Хлороформ, ГОСТ 20013-74.

Элюент № 1, основной (подвижная фаза для колоночной хроматографии):

гексан - этилацетат 2:8 по объему.

Элюент № 2: 2 % этилацетат в н-гексане.

Экстрагирующая смесь: дистиллированная вода + метиловый спирт + ацетонитрил в соотношении 2:1:4

Этиловый эфир уксусной кислоты, х.ч., ГОСТ 22300-76.

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы.

Баня водяная, ТУ 46-22-603-75.

Водоструйный насос, ГОСТ 10696-75.

Воронки делительные на 250 $см^3$, ГОСТ 10054-75.

Воронки для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Встряхиватель механический ТУ 64-1-1081-73.

Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 $см^3$, КПШ-100-250, ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая НР-1, метилсиликон, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм фирмы Хьюлетт Паккард.

Колонки газохроматографические, стеклянные дл. 1 и 2 м, диаметр 3 - 4 мм.

Колонки хроматографические, стеклянные, дл. 250 мм, диаметр 15 мм.

Концентраторы грушевидные (конические) НШ29 КГУ-100-14/19, ТС, ГОСТ 10394-72.

Испаритель ротационный, вакуумный, ИР-1М, ТУ 25-11-917-74.

Стаканы химические, стеклянные на 100 $см^3$, ГОСТ 6236-72.

Стеклянные палочки, ГОСТ 10394-72.

Фильтры бумажные "белая лента", предварительно промытые ацетоном.

Вата стеклянная для хроматографии.

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по гост 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по гост 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по гост 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по гост 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда по гост 12.0.004.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ.

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

-процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$с и относительной влажности не более 80%.

-выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ.

7.1. Подготовка и кондиционирование колонок для газожидкостной хроматографии.

Готовую насадку (ХЕ-60, 5% на Инертоне-супер (0,16-0,20 мм), OV-17. 5% на Инертоне-супер (0,12-0,16 мм), SE-30, 5% на Хроматоне N-AW-DMCS (0,25-0,32 мм) или (0,16-0,20 мм) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом в соответствии с правилами. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 230° С для ХЕ-60 в течение 15-20 часов и 280° С для SE-30 и OV-17 - 8-10 часов.

7.2. Приготовление колонок с силикагелем для очистки экстракта.

7.2.1. Заполнение и подготовка колонок.

В стеклянную колонку длиной 25 см, диаметром 1,5 см помещают на дно чистую стекловату и заполняют ее суспензией 8,0 г силикагеля в 50 $см^3$ гексана, уплотняя путем вибрации колонки. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и на слой силикагеля наносят слой безводного сернокислого натрия толщиной 1 см. Промывают заполненную

колонку 20 см^3 гексана, затем 20 см^{3}элюента № 1 со скоростью 2-3 капли в секунду. После этого колонка готова к работе.

7.2.2. Проверка хроматографического поведения Бифентрина на колонке.

В подготовленную колонку вносят 1 см^3 стандартного раствора Бифентрина с концентрацией 1 мкг/см^3. Промывают колонку 60 см^3 н-гексана со скоростью 2-3 капли в секунду, не допуская осушения верхнего края адсорбента. После этого последовательно пропускают через колонку 8 порций по 5 см^3 каждая элюента № 1, собирая их в отдельные емкости. Каждую из собранных фракций выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 1 см^3 н-гексана и вводят в хроматограф 1 мм^3 пробы.

Фракции, содержащие Бифентрин, объединяют, выпаривают досуха, сухой остаток вновь растворяют в 1 см^3 н-гексана и вводят в хроматограф 1 мм^3 пробы. Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюата.

Примечание: Хроматографическое поведение Бифентрина на колонке обязательно проверяют при отработке методики и каждый раз при использовании новой партии силикагеля.

7.3. Приготовление стандартных растворов.

Бифентрин. Взвешивают 10 мг Бифентрина в мерной колбе на 100 см^3, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 1, концентрация 0,1 мг/см^3).

Стандартный раствор № 1 можно хранить в холодильнике в течение 3 месяцев.

Методом последовательного разбавления из раствора № 1 готовят стандартные растворы Бифентрина в н-гексане с концентрацией 0,1; 0,4; 0,8 и 1,0 мкг/см^3 для построения калибровочного графика и количественной оценки проб, которые могут храниться в холодильнике не более 1 месяца.

Для анализа зерна дополнительно готовят стандартный раствор Бифентрина в ацетоне с концентрацией 10 мкг/см^3 (Стандартный раствор № 2).

Малатион. В мерной колбе объемом 50 см^3 взвешивают 50 мг аналитического стандарта Малатиона, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 3, концентрация 1 мг/см^3).

Стандартный раствор № 3 можно хранить в холодильнике в течение 1 месяца.

При постановке методики для совместного определения остаточных количеств Малатиона и Бифентрина в зерне готовят смешанный стандартный раствор двух компонентов в соотношении 15:1. Для этого в мерную колбу объемом 100 см^3 отбирают 1,5 см^3 стандартно-

го раствора № 3 и 10 $см^3$ стандартного раствора № 2, а затем доводят объем колбы до метки ацетоном (Стандартный раствор № 4 с концентрацией Малатиона – 15 мкг/$см^3$ и Бифентрина – 1 мкг/$см^3$). Методом последовательного разведения раствора № 4 ацетоном приготавливают стандартные растворы с концентрациями Малатиона и Бифентрина: 3,0 + 0,2 (разведение в 5 раз); 1,5 + 0,1 (разведение в 10 раз); 1,2 + 0,08 (разведение в 12,5 раз) и 0,6 + 0,04 мкг/$см^3$ (разведение в 25 раз).

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Бифентрина в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,1; 0,4; 0,8 и 1,0 мкг/ $см^3$.

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

Аналогично устанавливают градуировочную характеристику для смеси Малатиона и Бифентрина, используя растворы с концентрациями Малатиона и Бифентрина: 3,0 + 0,2; 1,5 + 0,1; 1,2 + 0,08 и 0,6 + 0,04 мкг/$см^3$.

8. ОТБОР ПРОБ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ.

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утв. 21.08.79 г., № 2051-79.

ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб».

Пробы огурцов, томатов и воды в стеклянной или полиэтиленовой таре хранят при температуре 0-4 ^{o}C в течение не более 5 суток. Для длительного хранения (до 1 года) пробы овощей замораживаются и хранятся при температуре -18°C. Пробы воды хранят при температуре 0-4 ^{o}C не более месяца.

Отобранные пробы зерна подсушивают до стандартной влажности и хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре при комнатной температуре. Их можно хранить в течение года.

Перед анализом огурцы, томаты измельчают на терке, а зерно на лабораторной мельнице.

9. ПРОВЕДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЙ.

9.1. Вода.

100 см^3 анализируемой воды помещают в делительную воронку, добавляют 10 г хлористого натрия, взбалтывают до растворения соли. Пестицид экстрагируют хлороформом (или гексаном) трижды по 50 см^3, встряхивая воронку в течение 5 мин каждый раз. Экстракты объединяют, пропускают через слой безводного сульфата натрия и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 45° С досуха. Сухой остаток растворяют в 2 см^3 н-гексана. В хроматограф вводят аликвотную часть раствора (3 мм^3).

9.2. Огурцы, томаты.

9.2.1. Экстракция инсектицида из анализируемой пробы и предварительная очистка.

20 г измельченных овощей помещают в коническую колбу, добавляют 50 см^3 ацетона, встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 30 мин. Фильтруют экстракт через фильтр (синяя лента), предварительно промытый ацетоном, в другую колбу. Повторяют экстракцию пробы еще дважды тем же количеством ацетона и в тех же условиях. Остаток на фильтре и колбу промывают ацетоном. Ацетоновые экстракты объединяют. Добавляют к ним 50 см^3 н-гексана и упаривают порциями на ротационном испарителе при температуре не выше 45° С до объема 10-15 см^3. Сконцентрированный раствор переносят в делительную воронку на 250 см^3, колбу споласкивают 30 см^3 гексана, которые также переносят в делительную воронку. Добавляют в воронку 50 см^3 воды, содержащей 5 г хлористого натрия. Смесь встряхивают в течение 3-х минут и после разделения слоев отделяют верхний гексановый слой в чистую колбу, пропуская его через безводный сернокислый натрий. Возвращают водо-ацетоновую фракцию в делительную воронку и повторяют экстракцию еще трижды, используя каждый раз по 30 см^3 н-гексана и пропуская его через безводный сернокислый натрий. Экстракты объединяют, упаривают порциями в грушевидном концентраторе на 100 см^3 на ротационном испарителе при температуре не выше 45° С до объема 1,5 - 2 см^3 и далее проводят дополнительную очистку на колонке с силикагелем.

9.2.2. Очистка экстракта на колонке, заполненной силикагелем.

Оставшийся после упаривания экстракт с помощью пипетки переносят на колонку с силикагелем, подготовленную, как указано в разделе 7.2.1., обмывая колбу 2-3 см^3 гексана. Колонку промывают 60 см^3 гексана, пропуская его со скоростью 1-2 капли в секунду и не допуская осушения верхнего слоя сорбента, а затем 15 см^3 элюента № 1. Собранные фракции отбрасывают. Промывают колонку еще 25 см^3 элюента № 1, собирают эту фракцию в грушевидный концентратор и элюат упаривают на ротационном испарителе при температуре не

выше 45° С досуха. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 гексана и аликвотную часть экстракта (2-3 мм^3) вводят в хроматограф.

9.3. Зерно пшеницы и риса.

Навеску 10 г смолотого зерна помещают в коническую колбу объемом 100 - 150 см^3, заливают ее 50 см^3 ацетона и встряхивают колбу в течение 30 мин. После отстаивания раствор фильтруют через бумажный фильтр в концентратор, перенося раствор на фильтр методом декантации. К остатку в колбе добавляют еще одну порцию 50 см^3 ацетона и повторяют экстракцию, после окончания которой отфильтрованные экстракты объединяют в концентраторе. Затем упаривают экстракт на ротационном растворителе при температуре 35° С до водного остатка.

Водный остаток переносят в делительную воронку объемом 250 см^3, обмывая концентратор 5 см^3 ацетона, прибавляют в воронку 50 см^3 насыщенного водного раствора хлористого натрия и 25 см^3 н-гексана. Встряхивают воронку в течение 1 мин и после разделения из верхний гексановый слой собирают в концентратор, пропуская его через слой безводного сернокислого натрия, а нижний возвращают в воронку и повторно экстрагируют 25 см^3 гексана. Гексановые фракции объединяют в концентраторе и упаривают на ротационном растворителе при температуре 35° С досуха.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 10 см^3 ацетона и 3 мм^3 раствора хроматографируют.

9.5. Условия хроматографирования.

Хроматограф "Цвет-550", "Цвет - 600" или аналогичный с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с пределом детектирования по Линдану не выше $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3.

9.5.1. Вода.

Носитель Хроматон-N-AW DMCS, размер частиц 0,16 - 0,20 мм, неподвижная фаза 5% SE-30. Колонка стеклянная, спиральная, длина 1 м, внутренний диаметр 3 мм.

Температура: термостата колонки – 230°С

термостата детектора – 270°С

термостата испарителя – 250°С

Скорость газа-носителя - азота (через колонку) – 30-40 см^3/мин

Объем, вводимый в испаритель – 2-3 мм^3

Линейность детектирования – 0,5-5,0 нг

Время удерживания – 4 мин. 45 сек.

Рабочая шкала электрометра - 20 х 10^{-12}А

Скорость движения ленты самописца - 240 мм/час

9.5.2. Огурцы, томаты.

Носитель Инертон-супер, размер частиц 0,16 - 0,20 мм, неподвижная фаза 5% XE-60. Колонка стеклянная, спиральная, длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм.

Температура: термостата колонки – 240°С

термостата детектора – 300°С

термостата испарителя – 250°С

Скорость газа-носителя - азота (через колонку) – 30 $см^3$/мин

Объем, вводимый в испаритель – 2-3 $мм^3$

Линейность детектирования – 0,1 - 1,0 нг

Время удерживания – 3 мин. 00 сек.

Рабочая шкала электрометра - 64 х 10^{10}ом.

Скорость движения ленты самописца - 240 мм/час

Альтернативная фаза: Носитель Хроматон-N-AW DMCS, размер частиц 0,25 - 0,316 мм, неподвижная фаза 5% SE-30. Колонка стеклянная, спиральная, длина 1 м, внутренний диаметр 3 мм.

Температура: термостата колонки – 200°С

термостата детектора – 300°С

термостата испарителя – 240°С

Скорость газа-носителя - азота (через колонку) – 30 $см^3$/мин

Объем, вводимый в испаритель – 2-3 $мм^3$

Линейность детектирования – 0,1-1,0 нг

Время удерживания – 4 мин. 02 сек.

Рабочая шкала электрометра - 20 х 10^{-12}А

Скорость протяжки ленты - 240 мм/час

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,12 - 0,6 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю высоту пика.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией Бифентрина 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют.

9.5.3. Зерно пшеницы и риса.

Носитель Инертон-супер, размер частиц 0,12 - 0,16 мм, неподвижная фаза 5% OV-17. Колонка стеклянная, спиральная, длина 3 м, внутренний диаметр 4 мм.

Температура термостата испарителя - 290°С,

колонки 270°С,

детектора - 340°С.

Газовый режим: азот - 40 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания Малатиона - 4 мин 54 сек.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 1,8 - 9,0 нг.

Абсолютное время удерживания Бифентрина - 14 мин 43 сек.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,12 - 0,6 нг.

Альтернативные условия:

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М», с детектором электронного захвата, ЭЗД с пределом детектирования по Линдану не выше $4 \cdot 10^{-14}$ г/$см^3$

Капиллярная кварцевая колонка НР-1 (метилсилоксан), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 340°С, испарителя – 270°С, программированный нагрев колонки со 180°С (выдержка 3 минуты) по 10 град/мин до 270°С (выдержка 9 минут).

Газ 1: тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость 20 см/с, давление 93,58 кПа.

Газ 2 (гелий) – расход 1,0 мл/мин, сброс 1:20.

Газ 3 (азот, поддув детектора) – 45 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Абсолютное время удерживания Малатиона - 7 мин 26 сек. ± 2%.

Абсолютное время удерживания Бифентрина - 12 мин 42 сек. ± 2%.

Линейность детектирования Бифентрина сохраняется в пределах – 0,1 - 1,0 нг.

Линейность детектирования Малатиона сохраняется в пределах – 0,3 - 3,0 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю высоту пика.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрациями Малатиона и Бифентрина 3,0 и 0,2 мкг/$см^3$ соответственно, разбавляют.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ.

Содержание Бифентрина или Бифентрина и Малатиона в пробах воды, огурцах, томатах, зерне пшеницы риса рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V}{H_0 \cdot m \cdot 100} \cdot P$$

X - содержание Бифентрина (Малатиона) в пробе, мг/кг;

H_1 - высота пика образца, мм;

H_0 - высота пика стандарта, мм;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования (см^3);

m - масса или объем анализируемого образца, г или см^3.

P - содержание Бифентрина (Малатиона) в аналитическом стандарте, %.

11. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ.

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725–1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12. РАЗРАБОТЧИКИ.

Федорова Н.Е., канд. хим. наук, ст. н. сотр., Мошлакова Л.А., н. сотр., Ларькина М.В., мл. н. сотр.

Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана. 141000, г. Мытищи, Московская обл., ул. Семашко, 2, лаборатория разработки химических и физических методов исследований окружающей и производственной среды. Телефон: (0-95) 586-12-76, **огурцы, томаты.**

Калинин В.А., профессор, канд. с-х. наук, , Довгилевич Е.В., ст.н.сотр., канд. биол.наук, Калинина Т.С., ст.н. сотр., канд. с-х. наук, Довгилевич А.В., ст.н.сотр., канд.хим.наук, Устименко Н.В., ст.н.сотр., канд. биол. наук.

Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева. Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., Д. 53/1. Телефон: (095) 976-37-68, факс: (095) 976- 43-26. **вода, зерно пшеницы и риса.**

gost.e-ecolog.ru