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 4.1.2668 06

«5» мая 2006 г.

Дата введения:

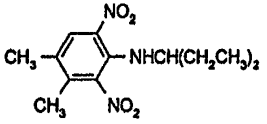
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по определению остаточных количеств Пендиметалина в зерне зерновых колосовых культур, риса, кукурузы, растительных маслах, зеленой массе кукурузы, рисовой соломке методом газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в зерне зерновых колосовых культур, риса, кукурузы, растительных маслах, зеленой массе кукурузы, рисовой соломке массовых концентраций пендиметалина в диапазоне 0,05 – 0,5 мг/кг.

Пендиметалин - действующее вещество препарата СТОМП, КЭ (330 г/л), фирма производитель «БАСФ».

N-(1-этилпропил)-2,6-динитро-3,4-ксилидин (IUPAC)



$C_{13}H_{19}N_3O_4$

Мол. масса 281,3

Кристаллическое вещество желто-оранжевого цвета. Плотность 1,19 (при 25^{0}C). Температура плавления 54 - 58^{0}C. Давление паров при 25^{0}C: 4,0 мПа. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей – бензоле, толуоле, хлороформе, дихлорметане. Слабо растворим в петролейном эфире. Растворимость в ацетоне – 700; ксилоле – 628, гептане – 138, изопропаноле – 77 г/дм^3 (при 26^{0}C). Растворимость в воде – 0,3 мг/дм^3, кукурузном масле - 148 г/дм^3.

Пендиметалин устойчив при хранении в интервале температур 5-130^{0}С, в кислых и щелочной средах. Медленно разрушается на свету. DT_{50} в воде – менее 21 дня.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1250 мг/кг (самцы), 1050 мг/кг (самки); мышей – 1620 мг/кг (самцы), 1340 мг/кг (самки); кроликов > 5000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 5000 мг/кг.

Область применения препарата

Пендиметалин – селективный гербицид для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорными растениями.

Гигиенические нормативы: рекомендуемые ВМДУ в зерне зерновых колосовых культур, кукурузы, риса и масле кукурузы – 0,1 мг/кг; МДУ в масле сои – 0,1 мг/кг.

1. Метрологические характеристики метода

Метрологические характеристики метода представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 15				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Зерно пшеницы	0,05	0,05 – 0,5	91,45	10,38	7,3
Зерно кукурузы	0,05	0,05 – 0,5	86,03	6,55	4,6
Зерно риса	0,05	0,05 – 0,5	86,26	7,64	5,4
Растительное масло (кукурузы)	0,05	0,05 – 0,5	88,26	8,96	6,3
Зеленая масса кукурузы	0,05	0,05 – 0,5	87,26	9,99	7,0
Рисовая соломка	0,05	0,05 – 0,5	95,61	7,75	5,5

Таблица 2

Полнота извлечения пендиметалина из зерна пшеницы, кукурузы, риса, кукурузного масла, зеленой массы кукурузы и рисовой соломки

(5 повторностей для каждой концентрации)

Среда	Внесено пендиметалина мг/кг	Обнаружено пендиметалина мг/кг	Полнота извлечения, %
Зерно пшеницы	0,05	0,043697 ± 0,016366	87,39
	0,1	0,093121 ± 0,028073	93,12
	0,5	0,469105 ± 0,141915	93,82
Кукуруза (зерно)	0,05	0,043070 ± 0,008523	86,14
	0,1	0,086696 ± 0,021130	86,70
	0,5	0,426329 ± 0,073353	85,27
Рис (зерно)	0,05	0,044693 ± 0,010015	89,39
	0,1	0,093914 ± 0,015290	93,91
	0,5	0,407422 ± 0,066900	81,48
Растительное масло (кукурузы)	0,05	0,048240 ± 0,011964	96,48
	0,1	0,080768 ± 0,017778	80,77
	0,5	0,437638 ± 0,044329	87,53
Зеленая масса кукурузы	0,05	0,039047 ± 0,005519	78,09
	0,1	0,099648 ± 0,012939	99,65
	0,5	*0,420261 ± 0,019798*	*84,05*
Рисовая соломка	0,05	0,049982 ± 0,006645	99,96
	0,1	0,095175 ± 0,020592	95,17
	0,5	0,458420 ± 0,130902	91,68

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ДЭЗ) после экстракции из анализируемой пробы растительного материала – ацетоном, растительного масла – ацетонитрилом, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на колонке с флорисилом.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы: 0,5 нг.

В предлагаемых условиях определения метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в технологии выращивания зерновых колосовых культур, риса, кукурузы, сои.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный детектором электронного захвата ионов с пределом детектирования по линдану $5x10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516-95
Газовый хроматограф «Цвет-500М», снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с детектирования по линдану $4x10^{-14}$ г/см^3, предназначенный для работы с насадочной колонкой	Номер Госреестра 146467-06
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,038 г	ГОСТ 7328
Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц МШ-10 или Hamilton 701 вместимостью 10 мм^3 (США)	ГОСТ 20292
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1; 0,2; 1,0; 2,0; 5,0 и 10 см^3	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Пендиметалин с содержанием действующего

вещества 99,4% (фирмы «БАСФ»)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
Флорисил, для колоночной хроматографии (60-100 меш) фирмы «SERVA»	
Хроматон N-AW (0,125 – 0,160 мм) с 5% OV-210 («Хемапол»)	
Этиловый эфир уксусной кислоты, ч	ГОСТ 22300
Диэтиловый эфир	ОСТ 84-2005-88

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Азот газообразный из баллона, о.с.ч.	
Аквадистиллятор	ГОСТ 22340
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Бумажные фильтры "красная лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147
Воронки делительные вместимостью 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336
Гомогенизатор	
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 56145
Колбы плоскодонные вместимостью 200 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы плоскодонные на шлифе вместимостью 200-250 $см^3$	
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100, 150	ГОСТ 9737

и 250 $см^3$	
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии длиной 25 см, внутренним диаметром 13-15 мм	
Колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917-74
Стаканы химические, вместимостью 100 и 400 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	

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±5)^{0}С и относительной влажности не более 80%.

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочных характеристик, подготовка колонки с флорисилом для очистки экстрактов, проверка хроматографического поведения вещества на колонке.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшими количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.3. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5%-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.1.4. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2. Приготовление 5%-ного раствора хлористого натрия

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 25 г хлористого натрия, растворяют в 300-350 см^3 дистиллированной воды, доводя водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Исходный раствор пендиметалина (концентрация 100 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г пендиметалина, растворяют в 50-70 см^3 гексана, доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Растворы № 1-4 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.3.2. Рабочие растворы №№ 1-4 пендиметалина для градуировки (концентрация 0.5 - 5.0 мкг/см^3).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.1.), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 1 - 4 с концентрацией пендиметалина 0.5, 1.0, 2.0 и 5.0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение месяца.

7.4. Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площади (высоты) пика от концентрации пендиметалина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 1 – 4.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора №№ 1-4 и анализируют в условиях хроматографирования по пп. 9.3.1 или 9.3.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

7.5. Приготовление растворов внесения для оценки полноты извлечения пендиметалина из исследуемых образцов растительной продукции и масла

7.5.1. Исходный раствор пендиметалина (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г пендиметалина, растворяют в 50-70 см^3 изопропилового спирта, доводят им же до метки, тщательно перемешивают.

7.5.2. Основной раствор пендиметалина для внесения в образцы растительной продукции (концентрация 10 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10,0 см³ исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.5.1.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают.

7.5.3. Основной раствор пендиметалина для внесения в образцы растительного масла (концентрация 10 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10,0 см³ исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.5.1.), доводят до метки изопропанолом, тщательно перемешивают.

Раствора хранится в холодильнике в течение месяца.

7.6. Подготовка колонки с флорисилом для очистки экстрактов растительного материала и масла

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 13 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 5 г флорисила в 20 см³ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия массой 1 г. Колонка готова к работе.

7.7. Проверка хроматографического поведения пендиметалина на колонке с флорисилом

В круглодонную колбу вместимостью 10 см³ помещают 2 см³ раствора № 4 для градуировки с концентрацией пендиметалина 5 мкг/см³ (п. 7.3.2.), добавляют 3 см³ гексана, перемешивают и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу дополнительно обмывают 5 см³ гексана, раствор также наносят на колонку. Промывают колонку 20 см³ (при исследовании растительной продукции) или 40 см³ гексана (при исследовании растительного масла), элюат отбрасывают.

Затем колонку промывают со скоростью 1-2 капли в сек 120 см³ смеси гексан-диэтиловый эфир (95:5, по объему) при исследовании растительной продукции или 70 см³ смеси гексан-этилацетат (75:25, по объему) при исследовании растительного масла.

Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюаты, упаривают, остатки растворяют в 1 см^3 гексана, анализируют по п. 9.3.1 или 9.3.2.

Фракции, содержащие пендиметалин, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый объем элюента.

ПРИМЕЧАНИЕ: Проверку хроматографического поведения пендиметалина следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

8. Отбор проб

Отбор проб осуществляется по требованиям ГОСТ на соответствующий вид продукции: зерновые – ГОСТ 13586.3-83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб»; рис – ГОСТ 6293-90 «Рис. Требования при заготовках и поставках»; кукуруза – ГОСТ 13634-90 «Кукуруза. Требования при заготовках и поставках»; зеленая масса, солома – ГОСТ 27262-87 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб».

Отобранные пробы зерна зерновых колосовых, риса, соломы просушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света до стандартной влажности и хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре при +4-6^{0}С.

Образцы зерна и зеленой массы кукурузы замораживают и хранят при температуре –18^{0}С.

Пробы растительного масла хранят при +4-6^{0}С в закрытой стеклянной таре в темноте.

Перед анализом образцы зерна, соломки и растительного материала измельчают.

9. Выполнение определения

9.1. Растительная продукция

Образец измельченного зерна зерновых колосовых культур, кукурузы и риса, зеленой массы массой 20 г, рисовой соломки массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 200 см^3, вносят 100 см^3 ацетона, встряхивают на механическом встряхивателе в течение 30 мин. Надосадочную жидкость фильтруют на воронке Бюхнера через двойной фильтр «красная лента» с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом. К остатку в колбе добавляют 50 см^3 ацетона и операцию экстракции повторяют, встряхивая колбу в течение 10 мин. Экстракт вновь фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают 30 см^3 ацетона. Объединенные

экстракты переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$ и упаривают досуха при температуре не выше 40^0С. При упаривании экстрактов зерна и зеленой массы кукурузы необходимо внимательно следить за процессом, не допуская вспенивания и переброса жидкости. Для полного удаления влаги из экстрактов данных культур в колбу вносят 2-3 $см^3$ ацетонитрила и вновь упаривают (возможно повышение температуры бани до 50^0С). Сухой остаток растворяют в 50 $см^3$ гексана (помещая колбу на ультразвуковую баню на 15-20 сек), раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, колбу обмывают 50 $см^3$ гексана, который также переносят в воронку. Объединенный раствор подвергают очистке по п. 9.1.2.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

В делительную воронку с экстрактом вносят 100 $см^3$ 5%-ного раствора хлорида натрия, интенсивно встряхивают в течение 5-ти мин. После полного разделения фаз верхний гексановый слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенного на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$. Водный слой возвращают в делительную воронку и операцию экстракции повторяют, используя 50 $см^3$ гексана и встряхивая 2 мин. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха при температуре не выше 40^0С.

Сухой остаток растворяют в 30 $см^3$ гексана, раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$. Вносят в воронку 30 $см^3$ ацетонитрила, насыщенного гексаном, интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После полного разделения фаз нижний слой отделяют и переносят в колбу для упаривания вместимостью 100 $см^3$. К оставшемуся в делительной воронке верхнему гексановому слою вновь добавляют 30 $см^3$ ацетонитрила, насыщенного гексаном, интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. Гексановый слой отбрасывают. Нижний ацетонитрильный слой объединяют с первым экстрактом, упаривают на ротационном испарителе при температуре не выше 40^0С досуха и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.1.3.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с флорисилом

Остаток в круглодонной колбе, полученный после упаривания (п. 9.1.2.) растворяют в 5 $см^3$ гексана (помещая колбу в ультразвуковую баню на 30 сек) и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают 5 $см^3$ гексана, которые также

наносят на колонку. Колонку промывают 20 см^3 гексана со скоростью 2-3 капли в сек, элюат отбрасывают.

Пендиметалин элюируют с колонки 100 см^3 смеси гексан-диэтиловый эфир (95:5, по объему) со скоростью 2-3 капли в сек, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35^{0}С, остаток в колбе растворяют в 2 см^3 гексана при исследовании зерна риса, зерновых колосовых культур, кукурузы, зеленой массы кукурузы и 1 см^3 гексана – при исследовании рисовой соломки. Анализируют содержание пендиметалина по п. 9.3.1. или 9.3.2.

9.2. Растительное масло

9.2.1. Экстракция

Образец масла массой 20 г помещают в коническую колбу вместимостью 200 – 250 см^3, вносят 50 см^3 ацетонитрила и помещают на магнитную мешалку на 15 мин. После полного разделения фаз верхний ацетонитрильный слой осторожно декантируют через бумажный фильтр, помещенный в конусную воронку, в делительную воронку вместимостью 250 см^3. Экстракцию повторяют новой порцией ацетонитрила объемом 50 см^3. Объединенный отфильтрованный экстракт, помещенный в делительную воронку подвергают очистке по п. 9.2.2.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К экстракту в делительной воронке добавляют 20 см^3 гексана, интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. Разделившиеся фазы переносят в отдельные конические колбы вместимостью 100-150 см^3. Нижний ацетонитрильный слой возвращают в делительную воронку и повторяют операцию его промывки еще дважды, используя по 20 см^3 гексана. Затем ацетонитрильный раствор переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3, к оставшемуся в воронке гексану приливают ранее отделенные гексановые фракции, вносят в 10 см^3 ацетонитрила, насыщенного гексаном, интенсивно встряхивают 2 мин. После разделения фаз нижний ацетонитрильный слой, объединяют с первым ацетонитрильным экстрактом, помещенным в круглодонную колбу, упаривают досуха при температуре не выше 40^{0}С, и подвергают дополнительной очистке на колонке с флорисилом по п. 9.2.3.

9.2.3. Очистка экстракта на колонке с флорисилом

Остаток в круглодонной колбе, полученный после упаривания (п. 9.2.2.) растворяют в 5 см^3 гексана (помещая колбу в ультразвуковую баню на 30 сек) и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают 5 см^3 гексана, которые также наносят на колонку. Колонку промывают 40 см^3 гексана со скоростью 2-3 капли в сек, элюат отбрасывают.

Пендиметалин элюируют с колонки 40 см^3 смеси гексан-этилацетат (75:25, по объему) со скоростью 2-3 капли в сек, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35^{0}С, остаток в колбе растворяют в 2 см^3 гексана и анализируют содержание пендиметалина по п. 9.3.1. или 9.3.2.

9.3. Условия хроматографирования

9.3.1 Капиллярная колонка

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный детектором электронного захвата ионов

Колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора: 300^{0}С

испарителя: 230^{0}С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 60°С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 260°С, выдержка - 3 минуты.

Скорость газа 1 (азот): 44 см/сек, давление 140 кПа, поток 2,07 см^3/мин.

Газ 2:

- деление потока 1:10; сброс 20,7 см^3/мин (исследование растительной продукции);
- деление потока 1:20; сброс 41,4 см^3/мин (исследование масла)

Хроматографируемый объем: 1 мм^3

Ориентировочное время выхода пендиметалина: 19 мин. 10 сек.

9.3.2. Насадочная колонка

Хроматограф газовый «Цвет-500М» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов

Колонка стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хроматоном N-AW (0,125 – 0,160 мм) с 5% OV-210.

Температура термостата колонки - 170°С

детектора - 320°С

испарителя - 210°С

Скорость газа-носителя (азота) - 28 ± 1 $см^3$/мин

Объем вводимой пробы - 1 $мм^3$

Ориентировочное время удерживания пендиметалина: 3 мин 55 сек

Линейный диапазон детектирования: 0,5 – 5,0 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор пендиметалина с концентрацией 5,0 мкг/$см^3$, разбавляют гексаном.

10. Обработка результатов анализа

Содержание пендиметалина в пробе (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \times V}{m}$$, где

X - содержание пендиметалина в пробе, мг/кг;

A - концентрация пендиметалина, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади (высоты) хроматографического пика, мкг/$см^3$;

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

m - масса анализируемого образца, г.

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.

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волчек С.И., Ларькина М.В., Горячева Л.В. Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (ФНЦГ им. Ф.Ф.Эрисмана); Иванов Г.Е. (Роспотребнадзор).

gost.e-ecolog.ru