

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

**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

Тираж 100 экз.

Печ. л. 9,25

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 соломе 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 Бромадиолонa 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:

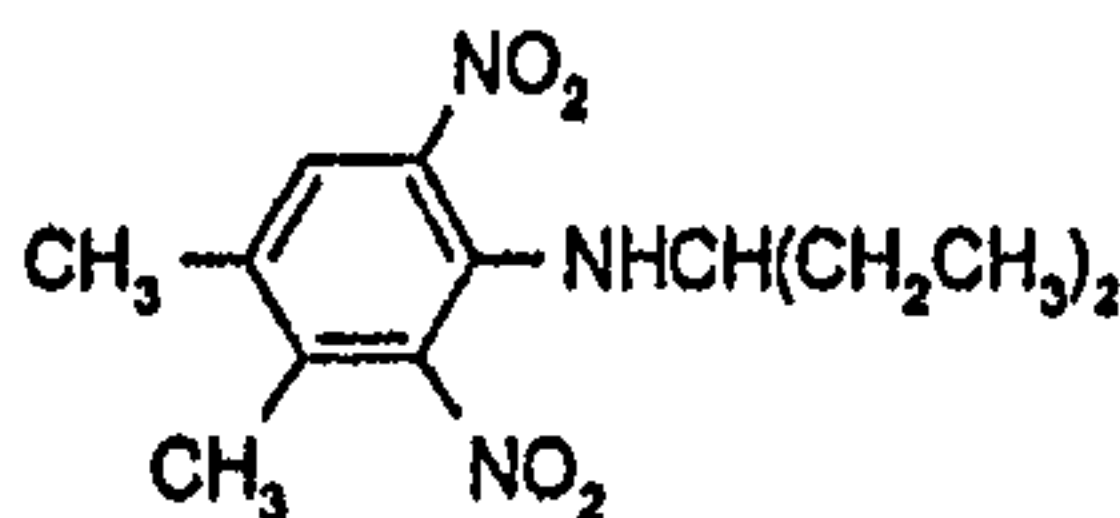
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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 СТОМГП, КЭ (330 г/л), фирма производитель «БАСФ».

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



C₁₃H₁₉N₃O₄

Мол. масса 281,3

Кристаллическое вещество желто-оранжевого цвета. Плотность 1,19 (при 25⁰С). Температура плавления 54 - 58⁰С. Давление паров при 25⁰С: 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, изопропанолe – 77 г/дм³ (при 26⁰С). Растворимость в воде – 0,3 мг/дм³, кукурузном масле - 148 г/дм³.

Пендиметалин устойчив при хранении в интервале температур 5-130°C, в кислых и щелочной средах. Медленно разрушается на свету. DT₅₀ в воде – менее 21 дня.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD₅₀) 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 (LD₅₀) 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 $\pm$ 0,016366	87,39
	0,1	0,093121 $\pm$ 0,028073	93,12
	0,5	0,469105 $\pm$ 0,141915	93,82
Кукуруза (зерно)	0,05	0,043070 $\pm$ 0,008523	86,14
	0,1	0,086696 $\pm$ 0,021130	86,70
	0,5	0,426329 $\pm$ 0,073353	85,27
Рис (зерно)	0,05	0,044693 $\pm$ 0,010015	89,39
	0,1	0,093914 $\pm$ 0,015290	93,91
	0,5	0,407422 $\pm$ 0,066900	81,48
Растительное масло (кукурузы)	0,05	0,048240 $\pm$ 0,011964	96,48
	0,1	0,080768 $\pm$ 0,017778	80,77
	0,5	0,437638 $\pm$ 0,044329	87,53
Зеленая масса кукурузы	0,05	0,039047 $\pm$ 0,005519	78,09
	0,1	0,099648 $\pm$ 0,012939	99,65
	0,5	0,420261 $\pm$ 0,019798	84,05
Рисовая соломка	0,05	0,049982 $\pm$ 0,006645	99,96
	0,1	0,095175 $\pm$ 0,020592	95,17
	0,5	0,458420 $\pm$ 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 5×10^{-14} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Газовый хроматограф «Цвет-500М», снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с пределом детектирования по линдану 4×10^{-14} г/см³, предназначенный для работы с насадочной колонкой

Весы аналитические ВЛА-200 ГОСТ 24104

Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности $\pm 0,038$ г ГОСТ 7328

Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2 ГОСТ 1770

Меры массы ГОСТ 7328

Микрошприц МШ-10 или ГОСТ 20292

Hamilton 701 вместимостью 10 мм³ (США)

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1; 0,2; 1,0; 2,0; 5,0 и 10 см³ ГОСТ 29227

Пробирки градуированные вместимостью 10 см³ ГОСТ 1770

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 см³ 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 АБУ-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 см³

ГОСТ 25336

Воронки конусные диаметром 30-37 мм

ГОСТ 25336

Гомогенизатор

Груша резиновая

Колба Бунзена

ГОСТ 56145

Колбы плоскодонные вместимостью 200 см³

ГОСТ 9737

Колбы плоскодонные на шлифе вместимостью 200-250 см³

Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100, 150

ГОСТ 9737

и 250 см³

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 ТУ 25-11-917-74
ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi,
Швейцария

Стаканы химические, вместимостью 100 и 400 см³ 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.

68

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 $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 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 небольшим 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 см³ помещают 25 г хлористого натрия, растворяют в 300-350 см³ дистиллированной воды, доводя водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Исходный раствор пендиметалина (концентрация 100 мкг/см³) В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,01 г пендиметалина, растворяют в 50-70 см³ 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/см³).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 см³ исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см³ (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/см³, 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/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 1 - 4.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм³ 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/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,01 г пендиметалина, растворяют в 50-70 см³ 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 см³) отбирают элюаты, упаривают, остатки растворяют в 1 см³ гексана, анализируют по п. 9.3.1 или 9.3.2.

Фракции, содержащие пентиметалин, объединяют и вновь анализируют.

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

ПРИМЕЧАНИЕ: Проверку хроматографического поведения пентиметалина 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 +4-6⁰С.

Образцы зерна и зеленой массы кукурузы замораживают и хранят при температуре -18⁰С.

Пробы растительного масла хранят при +4-6⁰С 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 см³, вносят 100 см³ 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 см³ ацетона и операцию экстракции повторяют, встряхивая колбу в течение 10 мин. Экстракт вновь фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывают 30 см³ ацетона. Объединенные

экстракты переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см³ и упаривают досуха при температуре не выше 40⁰С. 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 см³ ацетонитрила и вновь упаривают (возможно повышение температуры бани до 50⁰С). Сухой остаток растворяют в 50 см³ гексана (помещая колбу на ультразвуковую баню на 15-20 сек), раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, колбу обмывают 50 см³ 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 см³ 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 см³. Водный слой возвращают в делительную воронку и операцию экстракции повторяют, используя 50 см³ гексана и встряхивая 2 мин. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха при температуре не выше 40⁰С.

Сухой остаток растворяют в 30 см³ гексана, раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³. Вносят в воронку 30 см³ ацетонитрила, насыщенного гексаном, интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После полного разделения фаз нижний слой отделяют и переносят в колбу для упаривания вместимостью 100 см³. К оставшемуся в делительной воронке верхнему гексановому слою вновь добавляют 30 см³ 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 40⁰С 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 см³ гексана (помещая колбу в ультразвуковую баню на 30 сек) и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают 5 см³ гексана, которые также

наносят на колонку. Колонку промывают 20 см³ гексана со скоростью 2-3 капли в сек, элюат отбрасывают.

Пендиметалин элюируют с колонки 100 см³ смеси гексан-диэтиловый эфир (95:5, по объему) со скоростью 2-3 капли в сек, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 150 см³. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35⁰С, остаток в колбе растворяют в 2 см³ гексана при исследовании зерна риса, зерновых колосовых культур, кукурузы, зеленой массы кукурузы и 1 см³ гексана – при исследовании рисовой соломы. 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 см³, вносят 50 см³ 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 см³. Экстракцию повторяют новой порцией ацетонитрила объемом 50 см³. 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 см³ гексана, интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. Разделившиеся фазы переносят в отдельные конические колбы вместимостью 100-150 см³. Нижний ацетонитрильный слой возвращают в делительную воронку и повторяют операцию его промывки еще дважды, используя по 20 см³ гексана. Затем ацетонитрильный раствор переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см³, к оставшемуся в воронке гексану приливают ранее отделенные гексановые фракции, вносят в 10 см³ 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 40⁰С, 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 см³ гексана (помещая колбу в ультразвуковую баню на 30 сек) и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают 5 см³ гексана, которые также наносят на колонку. Колонку промывают 40 см³ гексана со скоростью 2-3 капли в сек, элюат отбрасывают.

Пендиметалин элюируют с колонки 40 см³ смеси гексан-этилацетат (75:25, по объему) со скоростью 2-3 капли в сек, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100 см³. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35⁰С, остаток в колбе растворяют в 2 см³ 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: 300⁰С

испарителя: 230⁰С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 60⁰С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 260⁰С, выдержка - 3 минуты.

Скорость газа 1 (азот): 44 см/сек, давление 140 кПа, поток 2,07 см³/мин.

Газ 2:

- деление потока 1:10; сброс 20,7 см³/мин (исследование растительной продукции);
- деление потока 1:20; сброс 41,4 см³/мин (исследование масла)

Хроматографируемый объем: 1 мм³

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°C

детектора - 320°C

испарителя - 210°C

Скорость газа-носителя (азота) - 28 ± 1 см³/мин

Объем вводимой пробы - 1 мм³

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/см³, разбавляют гексаном.

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = \frac{A \times V}{m}, \text{ где}$$

X - содержание пендиметалина в пробе, мг/кг;

A - концентрация пендиметалина, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади (высоты) хроматографического пика, мкг/см³;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

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).