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 4.1.2076—4.1.2088—06

Издание официальное

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

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

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2076—4.1.2088—06

Издание официальное

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 — 188с.

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. 11,75

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 глюфосинат аммония и его метаболита в зерне гороха газохроматографическом методом. МУК 4.1.2076-06.....4
2. Методические указания по измерению концентраций дикамбы в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2077-06.....22
3. Методические указания по определению остаточных количеств квинклорака в зерне риса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2078-06.....35
4. Методические указания по определению остаточных количеств квинклорака в зерне риса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2079-06.....49
5. Методические указания по определению остаточных количеств люфенурона в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2080-06.....62
6. Методические указания по определению остаточных количеств метамитрона в воде, почве, ботве и корнеплодах сахарной, столовой и кормовой свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2081-06.....72
7. Методические указания по определению остаточных количеств Трибенурон-метила в семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2082-06.....87
8. Методические указания по определению остаточных количеств тиаметоксама в семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2083-06.....106
9. Методические указания по определению остаточных количеств тебуконазола в семенах, масле и зеленой массе рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2084-06.....120
10. Методические указания по измерению концентраций тринексапак-этила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2085-06.....132
11. Методические указания по определению остаточных количеств тринексапак-этила и его основного метаболита тринексапака-кислоты в воде, тринексапак-этила по метаболиту тринексапаку-кислоте в почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2086-06.....142
12. Методические указания по определению остаточных количеств Альфа-циперметрина в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2087-06.....162
13. Методические указания по измерению концентраций эсфенвалерата в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2088-06.....176

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты
прав потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации

Г.Г. Онищенко

«30» июля 2006 г.
Дата введения - 1 сентября 2006 г.

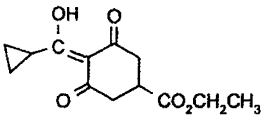
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

Методические указания
по измерению концентраций тринексапак-этила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии
МУК 4.1.2085-06

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации тринексапак-этила в воздухе рабочей зоны в диапазоне 0,1 - 1,0 мг/м^3.

Тринексапак-этил (CGA 163935) - действующее вещество препарата МОДУС, КЭ (250 г/л) фирма производитель «Сингента».

4-циклопропил(гидрокси)метилен-3,5-диоксоциклогексанкарбоновая кислота, этиловый эфир (IUPAC)



$C_{13}H_{16}O_5$

Мол. масса 252,3

Белое твердое вещество без запаха (технический продукт с содержанием д.в ≥ 92% - жидкость (30^{0}C) от желтого до красно-коричневого цвета или полурасплавившаяся масса (20^{0}C), со слабым сладким запахом). Температура плавления: 36^{0}C, кипения > 270^{0}C. Давление паров: 1,6 мПа (20^{0}C); 2,16 мПа (25^{0}C). Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} logP = 1,6 (pH 5.3, 25^{0}C). Плотность 1,215 г/см^3 (20^{0}C). Растворимость в этаноле, ацетоне, толуоле, н-октаноле – 100%; н-гексане – 5% (25^{0}C). Растворимость в воде (г/дм^3, 25^{0}C): 2.8 (pH 4.9); 10.2 (pH 5.5); 21.1 (pH 8.2).

Вещество стабильно к нагреванию до температуры кипения. Фотолитически и гидролитически устойчиво при нормальных условиях окружающей среды (pH 6-7, 25^0C), менее стабильно в щелочах.

Основным продуктом деградации тринексапак-этила является тринексапак-кислота.

Краткая токсикологическая характеристика тринексапак-этила

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 4460 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 4000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 5300 мг/м^3 воздуха (48 часов).

Тринексапак-этил не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз кроликов.

Область применения препарата

Препарат МОДУС, КЭ (250 г/л), д.в. тринексапак-этил – регулятор роста растений, рекомендуемый для применения на зерновых - пшеница, ячмень (яровые и озимые), рожь (озимая), овес, а также рапсе с нормой расхода 0.25 – 0.5 л/га (1 – 3 опрыскивания с интервалом 7 дней) для зерновых и 1.0 – 1.5 л/га для рапса.

Рекомендуемый ОБУВ тринексапак-этила в воздухе рабочей зоны 0,9 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25%, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций тринексапак-этила выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование тринексапак-этила из воздуха осуществляют на последовательно соединенные бумажные фильтры "синяя лента" и фильтры из пенополиуретана, экстракцию с фильтров проводят метанолом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 2 нг. Средняя полнота извлечения 92,6%.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Perkin-Elmer, США)	Номер Госреестра 15945-97
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробоотборник воздуха автоматический ОП-442ТЦ	Номер Госреестра 18860-05
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^0C, пределы измерения 0 - 55^0C	ТУ 215-73Е
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 50, 100, 500 и 1000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Тринексапак-этил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,6% (Сингента, Швейцария)	
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326-76
Вода деионизованная	ГОСТ 6702
Кислота орто-фосфорная, хч, 85%	ГОСТ 6552
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
Этиловый спирт (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР-301	ТУ 2254-018-329-57768-2002
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 7 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 – 100 $мм^3$	

Допускается применение 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 жидкостной 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 жидкостном 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 жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка ацетонитрила (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров для отбора проб.

7.1. 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.

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 500 см^3 ацетонитрила, 500 см^3, деионизованной воды, 1 см^3 орто-фосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин не менее 2-х часов до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.4.1. Исходный раствор тринексапак-этила для градуировки (концентрация 200 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,02 г тринексапак-этила, растворяют в 40 - 50 $см^3$ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение 3-х месяцев.

7.4.2. Раствор тринексапак-этила № 1 для градуировки (концентрация 10 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ исходного раствора тринексапак-этила с концентрацией 200 мкг/$см^3$ (п. 7.4.1.), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение месяца.

Этот раствор тринексапак-этила используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.4.3. Рабочие растворы № 2 –5 тринексапак-этила для градуировки (концентрация 0.1 - 1.0 мкг/$см^3$)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают по 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 тринексапак-этила с концентрацией 10 мкг/$см^3$ (п. 7.4.2.), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией тринексапак-этила 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 мкг/$см^3$, соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед употреблением.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации тринексапак-этила в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика действующего вещества.

Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 11% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.5.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором (фирмы Perkin-Elmer, США)

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 7 мкм.

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил – вода – орто-фосфорная кислота (50:50:0,1, по объему)

Скорость потока элюента: 1 см^3/мин

Рабочая длина волны: 280 нм

Объем вводимой пробы: 20 мм^3

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Ориентировочное время выхода тринексапак-этила: 8,4 – 8,7 мин

Линейный диапазон детектирования 2 – 20 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2.

7.6. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2 –2,5 мм, диаметром 48-50 мм, соответствующим внутреннему диаметру фильтродержателя. Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» также должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры из бумаги последовательно по 3 раза промывают этанолом, затем ацетонитрилом порциями 25-30 см^3, сушат на воздухе при комнатной температуре.

Фильтры из пенополиуретана последовательно по 2 раза промывают хлористым метиленом, затем ацетоном порциями 30-40 см^3, каждый раз помещая стакан с

фильтром и растворителем на ультразвуковую баню на 5-6 мин, затем сушат на воздухе при комнатной температуре.

До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны". Воздух с объемным расходом 2 - 4 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную систему - последовательно соединенные бумажный фильтр "синяя лента" и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации тринексапак-этила на уровне 0,5 ОБУВ для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 2 $дм^3$ воздуха.

Экспонированные фильтры, помещенные в полиэтиленовые пакеты, хранят в холодильнике при температуре 4 - 6^0С не более 5 дней, для длительного хранения герметично упакованные фильтры помещают в морозильную камеру (температура – -18^0С).

8. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» + пенополиуретан) переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 30 $см^3$ метанола, помещают на ультразвуковую баню на 4 минуты. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями метанола объемом 30 $см^3$, выдерживая на ультразвуковой бане соответственно 2 и 1 минуту.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40^0С почти досуха оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 5 $см^3$ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2.) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию тринексапак-этила в хроматографируемом растворе.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта неэкспонированных фильтров.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2.

9. Обработка результатов анализа

Массовую концентрацию тринексапак-этила в пробе воздуха X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_t, \text{ где}$$

C - концентрация тринексапак-этила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

V_t - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20° С), дм^3.

$$V_t = R * P * ut/(273+T),$$

где T - температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), град.С,

P - атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.

u - расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин,

t - длительность отбора пробы, мин.

R = 0,386 (для воздуха рабочей зоны).

Примечание: Идентификация и расчет концентрации тринексапак-этила в пробах могут быть проведены с помощью программы обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\overline{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d): $|X_1 - X_2| \le d$.

$$d = d_{отн.} * \overline{X}/100, \text{ мг/м}^3,$$

где d -норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3;

$d_{отн.}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10%).

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, % (равна 25%), P = 0,95 или

$\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, P = 0,95, где Δ - абсолютная погрешность.

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100}, \text{ мг/м}^3$$

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание тринексапак-этила в пробе воздуха менее 0,1 мг/м^3»**

** 0.1 мг/м^3 - предел обнаружения при отборе 5 дм^3 воздуха.*

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., Волкова В.Н. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»); Иванов Г.Е. (Роспотребнадзор).

gost.e-ecolog.ru