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

« 19 » июля 2006 г.
Дата введения – с 1 сентября 2006 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ.ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**по измерению концентраций эсфенвалерата в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии**

**МУК 4.1.$^{2088}$-06**

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа атмосферного воздуха методом газожидкостной хроматографии для определения в нём массовой концентрации эсфенвалерата в диапазоне 0,0002 – 0,002 мг/м$^3$.

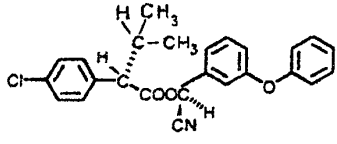
Эсфенвалерат– действующее вещество препаратов суми-альфа, сумидан, кварк-СФ и др.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (S)-циано-(3-феноксифенил) метил-(S)-2-(4-хлорфенил)-3-метилбутаноат.

Фирма – производитель: «Янгсу» институт оф Экомонос, Китай.

Торговое название: суми-альфа, кварк-СФ

Структурная формула



Эмпирическая формула: $C_{22}H_{22}ClNO_3$

Молекулярная масса: 419,9

В чистом виде эсфенвалерат – вязкая желтоватая жидкость с

$T_{кип.}$ 150÷167°С. Давление паров при 25°С $2 \cdot 10^{-7}$ Па ($1{,}5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.)

Растворимость в воде при 25 С 9,002 мг/дм$^3$ . Растворим в ацетоне, хлороформе, ксилоле.

Log $K_{ow}$ 6.22; $pK_a$ – не ионизируется.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

*Краткая токсикологическая характеристика*

Относится к высокотоксичным препаратам. $LD_{50}$ для крыс 75 мг/кг.

$LD_{50}$ дермальная >2000 мг/кг.

*Область применения препарата*

Эсфенвалерат контактный инсектицид широкого спектра действия. из группы пиретроидных соединений. Применяется для борьбы с комплексом вредителей – насекомых на картофеле, овощах, виноградной лозе, фруктовых деревьях. Обладает поражающим, репеллентным, парализующим и антифидантным действием.

ОБУВ эсфенвалерата в атмосферном воздухе населённых мест 0,0004 мг/м$^3$.

## 1. Погрешность измерений

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

## 2. Метод измерения

Метод основан на отборе проб воздуха с концентрированием на фильтре АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20 помещённом на фильтродержателе, экстракции анализируемого вещества с фильтра гексаном и последующем газохроматографическим определении на хроматографе с детектором по «захвату электронов».

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,2 нг.

Нижний предел измерения в воздухе 0,0002 мг/м$^3$.

В предлагаемых условиях измерению не мешают компоненты, входящие в состав препаратов на основе эсфенвалерата, а также хлорорганические пестициды.

Идентификацию анализируемого вещества проводят по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки по градуировочному графику.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

### 3.1. *Средства измерений*

Газожидкостной хроматограф "Цвет 500 М" с детектором «по захвату электронов»

| | |
|---|---|
| Весы аналитические ВЛА-200 | ГОСТ 24104-2001 |
| Микрошприцы на 10 мкл | ТУ 2.833.105 |
| Линейка измерительная с ценой деления 1 мм или интегратор | ГОСТ 17435-72 |
| Аспирационное устройство с ротаметром для измерения расхода воздуха | ТУ 64–1–1081–73 |
| Мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ | ГОСТ 1770–74 |
| Концентраторы грушевидные, вместимостью 50 $см^3$ | ГОСТ 10394-75 |
| Пробирки градуированные с пробками на шлифах вместимостью 5 $см^3$ | ГОСТ 1770–74 |
| Пипетки градуированные на 1 и 5 $см^3$ | ГОСТ 20292–74 |

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### 3.2. *Вспомогательные устройства, материалы*

Хроматографические колонки длиной 100 см, внутренним диаметром 3 мм

Аэрозольные фильтры АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20

Фильтродержатель

Ротационный вакуумный испаритель ИР–1М, ТУ 25–11–917–76

| | |
|---|---|
| Стеклянные палочки | |
| Резиновая груша | |
| Стаканы химические, вместимостью 50, | ГОСТ 25336-72 |
| Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 50 и 100 $см^3$ | ГОСТ 10394-72 |
| Воронки конусные диаметром 30-37 | ГОСТ 25336-82 |
| Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 $см^3$ | ГОСТ-10394-82 |
| Установка для перегонки растворителей | |
| Холодильник водяной обратный | ГОСТ 10394-82 |
| Делительные воронки на 1 $дм^3$ | ГОСТ 25336–82 |
| Шкаф сушильный | ТУ 64-1 -1411 -76 |
| Баня водяная | ТУ 64–1–2850–76 |
| Насос водоструйный | ГОСТ 10696-72 |

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

### 3.3. *Реактивы*

Эсфенвалерат, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,7 % (ВНИИХСЗР, Россия) или образец эсфенвалерата с установленным содержанием основного вещества не менее 95%

| | |
|---|---|
| Гексан, х.ч. | ТУ 6–09–3375–78 |
| Кислота серная х.ч. конц. и 10%-ный раствор | ГОСТ 4204–77. |
| Калий марганцовокислый, ч.д.а. | ГОСТ 20490-75 |
| Натрия гидроксид, х.ч. | ГОСТ 4328–77 |
| Натрия сульфат, безводный, х.ч. | ГОСТ 4166–76 |
| Азот особой чистоты из баллона с редуктором | ГОСТ 9293–74 |
| Хроматон N–AW–DMCS (0,16÷0,20 мм) с 2% OV–17 | |
| Хроматон N–AW–DMCS (0,16÷0,20 мм) с 5% SE–30 | |

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

## 4. Требования безопасности

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

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)°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 растворителей, подготовка хроматографической колонки, приготовление стандартных растворов, приготовление градуировочных растворов и построение градуировочного графика.

### 7.1. *Очистка гексана*

Гексан встряхивают в течение 20-30 мин с тремя порциями с концентрированной серной кислоты, взятой для каждой обработки в количестве 10% по объему. Встряхивание с серной кислотой следует производить на механической качалке в склянке с притертой пробкой, привязав хорошо пробку и завернув склянку в полотенце. После встряхивания с каждой порцией кислоты смеси дают отстояться, после чего отделяют нижний кислотный слой. Затем энергично встряхивают (в делительной воронке) с несколькими порциями концентрированного раствора перманганата калия в 10%-ой серной кислоте, пока цвет раствора не перестанет изменяться. Очищенный гексан промывают водой, 10%-ным раствором едкого натра, снова водой, высушивают безводным сульфатом натрия и перегоняют.

### .7.2 . *Подготовка газохроматографической колонки*

Для газохроматографического анализа используют готовый товарный носитель хроматон N–AW–DMCS (0,16÷0,20 мм) с 2% OV–17 или хроматон N–AW–DMCS (0,16÷0,20 мм) с 5% SE–30. Хроматографическую колонку заполняют насадкой с подсоединением слабого вакуума. Достаточная плотность набивки обеспечивается равномерной загрузкой и непрерывным постукиванием по колонке. Колонку кондиционируют при скорости азота 80 мл/мин в режиме программирования температуры от 50 до 300°С со скоростью нагрева 2°С/мин, а затем в изотермическом режиме при температуре 300°С в течение 6÷8 час без подсоединения колонки к детектору.

Общую подготовку прибора к работе проводят согласно инструкции.

### 7.3. *Приготовление стандартных растворов*

Взвешивают 10 мг аналитического стандарта эсфенвалерата в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$, растворяют в гексане и доводят до метки тем же растворителем (стандартный раствор 1). Стандартный раствор 1 содержит эсфенвалерата 100 мкг/мл. Переносят пипеткой 1 $см^3$ раствора 1 в мерную колбу вме-

стимостью 100 $см^3$ и доводят объем до метки гексаном (стандартный раствор 2). Стандартный раствор 2 содержит эсфенвалерата 1 $мкг/см^3$. Стандартные растворы эсфенвалерата стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 месяцев.

### *7.4. Приготовление градуировочных растворов и построение градуировочного графика*

#### *7.4.1 Приготовление градуировочных растворов шкалы стандартов*

Градуировочные растворы шкалы стандартов готовят в градуированных пробирках вместимостью 5 $см^3$ с пробками на шлифах.

В пробирки градуированной пипеткой на 5 $см^3$ последовательно вносят 0,5; 1,0; 2,5 и 4,0 $см^3$ стандартного раствора 2, что соответствует 0,5; 1,0; 2,5 и 4,0 мкг и доводят до 5 $см^3$ гексаном. Пробирки закрывают пробками на шлифе и их содержимое аккуратно перемешивают. Полученные растворы содержат 0,!; 0,20; 0,4 и 0,8 $мкг/см^3$.

Градуировочные растворы стабильны при комнатной температуре в течение двух дней.

#### *7.4.2. Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика в хроматограф вводят последовательно в трёх повторностях по 2 мкл градуировочных растворов каждой концентрации и стандартного раствора 2, что соответствует 0,2; 0,4; 1,0; 1,8 и 2,0 нг. Измеряют, высоту пиков для каждой концентрации и строят график зависимости высоты пика в мм от концентрации эсфенвалерата в нг.

Проверку градуировочного графика проводят ежемесячно путём введения в хроматограф по 2 мкл свежеприготовленных градуировочных растворов с концентрацией 0,1; 0,5 и 2,0 мкг/мл в 3-х повторностях каждая. При необходимости строят новый градуировочный график.

### 7.5 *Отбор проб*

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02-81 ОПА «Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест».

Воздух с объемным расходом 20 дм$^3$/мин аспирируют через фильтр АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20, помещенный в фильтродержатель. Для измерения 0,5 ПДК следует отобрать 500 дм$^3$ воздуха.

Отобранные пробы, помещенные в полиэтиленовые пакеты, хранят в холодильной камере при температуре 4°С не более 5 дней.

### 7.7. *Условия хроматографирования*

Газожидкостной хроматограф Цвет 500 М или аналогичный с детектором «по захвату электронов».

Хроматографические колонки длиной 100 см, внутренним диаметром 3 мм .

| | Колонка 1 | Колонка 2 |
|---|---|---|
| Насадка колонки | 2% OV–17 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм ) | 5% SE–30 на хроматоне N–AW–DMCS (0,16÷0,20мм) |
| Длина и внутренний диаметр колонки | 100 см × 3 мм | 100 см × 3 мм |
| Рабочая шкала электрометра | $64 \cdot 10^{-10}$ мА | $64 \cdot 10^{-10}$ мА |
| Скорость протяжки ленты самописца см/мин | 0,25 | 0,25 |
| Скорость потока газа-носителя азота | 80 см$^3$/мин | 80 см$^3$/мин |
| Температура термостата колонки, °С | 270 | 270 |
| Температура испарителя, °С | 290 | 290 |
| Температура, детектора, °С | 320 | 320 |
| Абсолютное время удерживания | 1мин 48 сек | 53 сек |
| Объем вводимой пробы, мм$^3$ | 2 | 2 |
| Линейный диапазон детектирования | 0,2÷2,0 нг | 0,2÷2,0 нг |

## 8. Выполнение измерений

Фильтр пинцетом вынимают из фильтродержателя, помещают в стакан вместимостью 50 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ гексана. Через 10 мин фильтр несколько раз тщательно отжимают стеклянной палочкой в растворителе. Гексановый раствор сливают в грушевидную колбу вместимостью 50 $см^3$, осторожно придерживая фильтр стеклянной палочкой. Эту операцию повторяют еще два раза, тем же количеством гексана.

Из объединенный экстракта с помощью ротационного вакуумного испарителя при температуре бани не выше 40°С полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 1 $см^3$ гексана. Колбу закрывают пробкой на шлифе и её стенки обмывают растворителем. В хроматограф вводят 2 мкл полученного раствора в двух повторностях. Ввод проб осуществляется микрошприцем через самоуплотняющуюся мембрану хроматографа. Скорость ввода и объем вводимых проб должен быть постоянным.

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки по градуировочному графику.

## 9. Обработка результатов измерений

Содержание эсфенвалерата в воздухе (X) в $мг/м^3$ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V}{V_a \cdot V_{20}} \quad мг/м^3,$$

где $C_{ст}$ – количество эсфенвалерата, найденное по градуировочному графику, нг

$V$ – общий объем рабочего раствора, $см^3$;

$V_a$ – объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мкл;

$V_{20}$ – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм.рт.ст., температура 20°С ), $дм^3$

$$V_{20} = \frac{V_t \times 0,386 \times P}{(273 + t)},$$

где $V_t$ – объем воздуха, отобранный для анализа, дм$^3$;

$t$ – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

$P$ – барометрическое давление, мм. рт. ст.;

Если при введении в хроматограф получаются слишком большие пики или происходит «зашкаливание», к рабочему раствору пипеткой добавляют замеренное количество гексана и анализируют более разбавленный раствор. Примечание: идентификация и расчет концентрации в пробах могут быть проведены с помощью программ 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 $X_2$ $\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$, расхождения между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости $(d)$ $|X_1 - X_2| < d$.

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

где d – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м$^3$

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

Результат количественного анализа представляют в виде:
Результат количественного анализа $\overline{X}$ (мг/м$^3$), характеристика погрешности $\delta$, $\Delta$ %, $P = 0,95$ или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м$^3$, $P = 0,95$,
где

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

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

## 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

Алдошина Т.В. и.о. начальника лаборатории санитарно-экологоаналитических исследований пестицидов ФГУП «ВНИИХСЗР», ст.н.с.,

Соболева Д.А., к.х.н., с.н.с.

ФГУП "ВНИИХСЗР", 115088, Москва, Угрешская ул., д.31.Тел.(495) 679-34-27.

gost.e-ecolog.ru