4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

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

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2162—4.1.2176—07

Издание официальное

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 — 221с.

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. 14

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. Определение остаточных количеств 2,4-Д в масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2162-07.....4
2. Определение остаточных количеств галоксифопа-р-метила и галоксифопа-р в воде, галоксифопа-р в почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, корнеплодах сахарной, кормовой и столовой свеклы, семенах и масле льна, рапса, сои, подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2163-07.....17
3. Определение остаточных количеств дифеноконазола в картофеле, моркови и томатах методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2164-07.....42
4. Определение остаточных количеств зета-циперметрина в семенах рапса, масле рапса (горчицы) методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2165-07.....56
5. Определение остаточных количеств ипродиона в огурцах и томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2166-07.....69
6. Определение остаточных количеств каптана и фолпета в воде, почве, каптана в яблоках, фолпета в клубнях картофеля и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2167-07.....83
7. Определение остаточных количеств клопиралида в капусте, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2168-07.....99
8. Определение остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах столовой и кормовой свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2169-07.....113
9. Определение остаточных количеств прометрина в семенах кориандра методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2170-07.....125
10. Определение остаточных количеств римсульфурона в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2171-07.....138
11. Определение остаточных количеств тау-флувалината в зерне и соломе зерновых культур, в ягодах и соке винограда, зеленой массе пастбищных трав, семенах и масле рапса, сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2172-07.....147
12. Определение остаточных количеств тиаметоксама в луке, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2173-07.....163
13. Определение остаточных количеств фамоксадона в плодах томатов, ягодах винограда, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2174-07.....178
14. Определение остаточных количеств цимоксанила в томатах, винограде, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2175-07.....198
15. Измерение концентраций 2,4 D этилгексилового эфира в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2176-07.....212

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

Г.Г. Онищенко

« 15 » февраля 2007 г.
Дата введения: с 1 мая 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций 2,4 D этилгексилового эфира в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2076-07

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа атмосферного воздуха методом газожидкостной хроматографии для определения в нём массовой концентрации 2,4 D этилгексилового эфира в диапазоне 0,0005 – 0,005 мг/м^3.

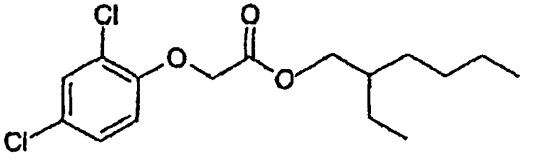
2,4 D этилгексиловый эфир – действующее вещество препаратов, элант, эстерон, входит в состав смесевых препаратов прима, эламет, биатлон и др.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота этилгексиловый эфир.

Фирма – производитель: Сибагрохим.

Торговое название: элант, элант премиум.

Структурная формула



Эмпирическая формула: $C_{16}H_{22}Cl_2O_3$

Молекулярная масса: 333,3

В чистом виде 2,4-D этилгексиловый эфир – вязкая бесцветная жидкость с $T_{кип.}$ > 300° С с разложением. $T_{зам}$ < 37°С. Давление паров при 25°С $47{,}9 \cdot 10^{-3}$ Па ($3{,}59 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.)

Растворимость в воде при 25°С 0,086 мг/дм^3. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Коэффициент распределения в системе н-октанол – вода log K_{ow} 4.66; pK_a – не ионизируется. В водных растворах быстро гидролизуется.

Агрегатное состояние в воздухе – пары + аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Относится к умеренно опасным препаратам по оральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 896 мг/кг), накожной ($ЛД_{50}$ для кроликов >2000 мг/кг) и ингаляционной токсичности $СК_{50}$ для крыс – 5400 мг/м^3.

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,001 мг/м^3

Область применения препарата

2,4-D этилгексиловый эфир – системный гербицид селективного действия из группы арилоксиалканкарбоновых кислот. Применяется для борьбы с однолетними и некоторыми многолетними сорняками в посевах зерновых культур (пшеница, ячмень, кукуруза и др.).

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 при последовательном пропускании через фильтр АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20 и фильтр из пенополиуретана, помещённый в ножку фильтродержателя, экстракции анализируемого вещества с фильтров 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 0,0005 мг/м^3.

Линейный диапазон измерения в воздухе 0,0005-0,005 мг/м^3.

В предлагаемых условиях измерению не мешают компоненты, входящие в состав препаратов на основе 2,4 D этилгексилового эфира.

Идентификацию анализируемого вещества проводят по времени удерживания, ко-

личественное определение – методом абсолютной калибровки по градуировочному графику.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-2001
Линейка измерительная с ценой деления 1 мм	ГОСТ 17435-72
Мерные колбы вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770–74
Микрошприц на 10 мм^3	ТУ 2.833.105
Пипетки, градуированные на 1 и 5 см^3	ГОСТ 20292–74

Пробирки, градуированные с пробками на шлифах вместимостью 5 см^3 ГОСТ 1770–74

Устройство аспирационное с ротаметром для измерения расхода воздуха ТУ 64–1–1081–73

Хроматограф газожидкостной "Цвет 500 М" с детектором «по захвату электронов»

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Вспомогательные устройства, материалы

Колонки хроматографические длиной 100 см, внутренним диаметром 3 мм

Концентраторы грушевидные, вместимостью 50 см^3 ГОСТ 10394-75

Фильтры аэрозольные АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20

Пенополиуретан пористый, пластины толщиной 1 см, ТУ 2254-153-04691277-95

Фильтродержатель

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

Стеклянные палочки

Резиновая груша

Стаканы химические, вместимостью 50 см^3, 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*

2,4 D этилгексиловый эфир, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,6 % (Ньюфарм, Китай) или образец 2,4 D этилгексилового эфира 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 5% XE-60	
Хромосорб-W (100÷120 меш) с 25% OV-17	

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, приготовление и очистка пенополиуретановых фильтров, 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. Приготовление и очистка пенополиуретановых фильтров

Из пластины пенополиуретана, толщиной 1 см, пробкорезом или ножницами вырезают фильтры диаметром 1 см. Фильтры помещают в химический стакан, заливают ацетоном из расчёта, чтобы слой растворителя был на 2,0 – 2,5 см выше поверхности фильтров. С помощью стеклянной палочки многократно отжимают фильтры в растворителе, ацетон сливают. Эту операцию повторяют дважды тем же растворителем, а затем трижды гексаном. После удаления растворителя фильтры сушат на воздухе, разложив их на чистой стеклянной поверхности. Подготовленные сухие фильтры хранят в склянке с притёртой пробкой.

7.2. Подготовка газохроматографической колонки

Для газохроматографического анализа используют готовый товарный носитель хроматон N–AW–DMCS (0,16÷0,20 мм) с 5% XE–60 или хромосорб W (100÷120 мм) с 2% OV–17. Хроматографическую колонку заполняют насадкой с подсоединением слабого вакуума. Достаточная плотность набивки обеспечивается равномерной загрузкой и непрерывным постукиванием по колонке. Колонку кондиционируют при скорости азота 40 мл/мин в режиме программирования температуры от 50 до 230°С со скоростью нагрева 2°С/мин, а затем в изотермическом режиме при температуре 230°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 2,4 D этилгексилового эфира в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$, растворяют в гексане и доводят до метки тем же растворителем (стандартный раствор 1). Стандартный раствор 1 содержит 2,4 D этилгексилового эфира 100 $мкг/см^3$. Переносят пипеткой 1 $см^3$ раствора 1 в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем до метки гексаном (стандартный раствор 2). Стандартный раствор 2 содержит 2,4 D этилгексилового эфира 1 $мкг/см^3$. Стандартные растворы 2,4 D этилгексилового эфира 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; 1,5; 2,0; и 2,5 $см^3$, стандартного раствора 2, что соответствует 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; и 0,25 мкг и доводят до 5 $см^3$ гексаном. Пробирки закрывают пробками на шлифе и их содержимое аккуратно перемешивают. Полученные растворы содержат 0,!; 0,2; 0,3; 0,4; и 0,5 $мкг/см^3$.

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; 0,6; 0,8; 1,0 и 2,0 нг. Измеряют, высоту пиков для каждой концентрации и строят график зависимости высоты пика в мм от концентрации 2,4 D этилгексилового эфира в нг.

Проверку градуировочного графика проводят ежемесячно путём введения в хроматограф по 2 мкл свежеприготовленных градуировочных растворов с концентрацией 0,1; 0,5 и 1,0 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 5 $дм^3$/мин аспирируют через два установленных параллельно фильтра АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20 помещенные в фильтродержатель и пенополиуретановые фильтры, помещённые в ножку каждого фильтродержателя. Для измерения 0,5 ПДК следует отобрать 200 $дм^3$ воздуха (по 100 $дм^3$ на каждый комплект фильтров).

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

7.6. Условия хроматографирования

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

Хроматографические колонки длиной 100 см, внутренним диаметром 3 мм.

Параметр	*Колонка 1*	*Колонка 2*
Насадка колонки	5% ХЕ–60 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм)	2% OV–170 на хромосорбе W (100÷120меш)
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	40 $см^3$/мин	40 $см^3$/мин
Температура термостата колонки, °С	230	210
Температура испарителя, °С	240	240
Температура, детектора, °С	320	320
Абсолютное время удерживания	2мин 07 сек	1 мин

Объем вводимой пробы, мм^3	2	4
Линейный диапазон детектирования	0,2÷2,0 нг	0,4÷4,0 нг

8. Выполнение измерений

Фильтры пинцетом вынимают из фильтродержателей, помещают в стакан вместимостью 50 см^3, добавляют 10 см^3 гексана. Через 10 мин фильтры 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 объединенного 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 мм^3 полученного раствора в двух повторностях. Ввод проб осуществляется микрошприцом 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 2,4 D этилгексиловый эфира в воздухе (X) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

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

где C_{cm} – количество 2,4 D этилгексилового эфира, найденное по градуировочному графику, нг

V – общий объем рабочего раствора, см^3;

V_a – объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мм^3;

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 δ, Δ %, при $P = 0{,}95$ или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, при $P = 0{,}95$, 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

Калинин В. А., профессор, канд. с-х. наук, Довгилевич Е. В., канд. биол. наук, Калинина Т. С., канд. с-х. наук, Довгилевич А. В., канд. хим. наук.

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

Алдошина Т.В. и.о. начальника лаборатории санитарно-экологоаналитических исследований пестицидов ФГУП «ВНИИХСЗР», ст.н.с., Новикова К.Ф., к.х.н., с.н.с., 119088, Москва, Угрешская 31.Тел.(495) 679-34-27.

gost.e-ecolog.ru