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. 2071-06

«2» мая 2006 г.

Дата введения: с 1 июня 2006 г.

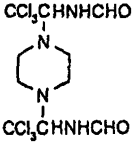
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по определению остаточных количеств Трифорина в яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в яблоках, ягодах винограда, яблочном и виноградном соках массовых концентраций трифорина в диапазоне 0,005 – 0,05 мг/кг.

Трифорин - действующее вещество препарата САПРОЛЬ, КЭ (190 г/л), фирма производитель «Сумитомо Корпорейшн» (Япония).

1,1'-пиперазин-1,4-диилди-[*N*-(2,2,2-трихлорэтил)формамид] (IUPAC)



$C_{10}H_{14}Cl_6N_4O_2$
Мол. масса 435

Кристаллическое вещество от белого до кремового цвета со слабым запахом чеснока. Плотность 1,554 (при 20°С). Температура плавления кипения 151 - 154°С (с разложением). Давление паров при 25°С: 80 мПа. Растворимость в органических растворителях (г/дм^3): диметилформамид – 330; диметилсульфоксид – 476; N-метилпирролидон, ацетон – 11, дихлорметан – 1, метанол – 10. Растворимость в воде – 9 мг/дм^3 (при 20°С). Хорошо растворим в тетрагидрофуране, слабо растворим в

диоксане и циклогексаноне, не растворим в бензоле, петролейном эфире и циклогексане. Является сильным основанием, рКа 10,6.

Устойчив к нагреванию до 180°С. Разрушается в водных растворах при облучении ультрафиолетовым светом и дневном освещении. Разлагается в сильно кислой среде с образованием трихлорацетальдегида (хлоральгидрат) и солей пиперазина, в сильно щелочной среде с образованием хлороформа и пиперазина. DT_{50} (pH 5-7, 25°С) – 3,5 дней.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс –> 16 000 мг/кг; для мышей –> 6 000 мг/кг; для собак –> 2 000 мг/кг. Острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 10 000 мг/кг. Острая ингаляционная токсичность LC_{50} (1 час) для крыс >4.5 мг/ $дм^3$.

Область применения препарата

Трифорин – фунгицид класса пиперазина.

Препарат САПРОЛЬ (190 г/л) рекомендован к применению против грибных болезней овощных (огурцов), плодовых (яблони) культур и виноградной лозы.

МДУ трифорина в яблоках и винограде – 0,01 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, ±, %
Яблоки	0,005	0,005 – 0,05	88,06	7,08	9,8
Ягоды винограда	0,005	0,005 – 0,05	89,96	8,00	11,1
Яблочный сок	0,005	0,005 – 0,05	90,07	7,67	10,6
Виноградный сок	0,005	0,005 – 0,05	87,51	7,86	10,9

Таблица 2

Полнота извлечения трифорина из яблок, ягод винограда, яблочного и виноградного соков
(5 повторностей для каждой концентрации)

Среда	Внесено трифорина мг/кг	Обнаружено трифорина мг/кг	Полнота извлечения, %
Яблоки (плоды)	0,005	$4,5950*10^{-3} \pm 3,4279*10^{-4}$	82,68
	0,01	$8,9612*10^{-3} \pm 2,6668*10^{-4}$	89,61
	0,05	$0,0413406 \pm 3,9898*10^{-3}$	91,90
Виноград (ягоды)	0,005	$4,4685*10^{-3} \pm 2,0131*10^{-4}$	89,37
	0,01	$9,0769*10^{-3} \pm 7,1318*10^{-4}$	90,77
	0,05	$0,0448695 \pm 6,2427*10^{-3}$	89,74
Яблочный сок	0,005	$4,8074*10^{-3} \pm 3,0951*10^{-4}$	96,15
	0,01	$8,3250*10^{-3} \pm 4,3141*10^{-4}$	83,25
	0,05	$0,0454005 \pm 3,3181*10^{-3}$	90,80
Виноградный сок	0,005	$4,8723*10^{-3} \pm 1,3092*10^{-4}$	97,45
	0,01	$8,2851*10^{-3} \pm 4,5551*10^{-4}$	82,85
	0,05	$0,0411724 \pm 7,5070*10^{-3}$	82,34

2. *Метод измерений*

Методика основана на определении вещества с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ДЭЗ) после превращения трифорина в хлоральгидрат при нагревании с разбавленной серной кислотой, его отгонки с водой и последующей переэкстракции в этилацетат.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

Нижний предел измерения хлоральгидрата в хроматографируемом объеме пробы: 0,0015 нг.

В предлагаемых условиях определения метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в технологии выращивания яблок и винограда.

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
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 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц МШ-1	ГОСТ 20292
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 15 $см^3$	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 200 и 1000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Трифорин с содержанием действующего вещества 99,8% (фирма «БАСФ», Германия)	
Хлоральгидрат (трихлорацетальдегид), 98,5% (фирма «Акрос Органикс», Бельгия	
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204

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
Аллонж изогнутый с отводом АИО-14/23 –29/32-50	ГОСТ 9737
Баня масляная	
Бумажные фильтры "красная лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки делительные вместимостью 150 - 200 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336
Гомогенизатор	
Груша резиновая	
Капилляр на шлифе 14/23	ГОСТ 9737
Колба Клайзена (видоизмененная, яйцевидной формы) вместимостью 100-150 $см^3$ с дефлегматором елочным длиной 40-50 мм	ГОСТ 9737
Колба коническая (Эрменмейера) КН-1-100-29/32 вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	
Лед	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Стаканы химические, вместимостью 100 и 400 $см^3$	ГОСТ 25336
Стеклянные палочки	
Термометр контактный	ГОСТ 9871
Термометр лабораторный со шлифом	ГОСТ 16590
Холодильник водяной прямой (Либиха) ХПТ-1-200-14-14	ГОСТ 25336-82

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 $(20\pm5)^0$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 этилацетата ректификационной перегонкой на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50 (при необходимости), приготовление раствора серной кислоты, градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочной характеристики.

7.1. Приготовление 10%-ного раствора серной кислоты

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают в 200-250 см^3 деионизованной воды, вносят 52 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают доводя водой до метки, вновь перемешивают.

7.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.1. Исходный раствор хлоральгидрата (концентрация 100 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,01 г хлоральгидрата, растворяют в 50-70 см³ этилацетата, доводят этилацетатом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Растворы № 1-6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.2.2. Раствор № 1 хлоральгидрата для градуировки (концентрация 15 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 15,0 см³ исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.2.1.), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.2.3. Раствор № 2 хлоральгидрата для градуировки (концентрация 0,15 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1,0 см³ раствора № 1 с концентрацией 15 мкг/см³ (п. 7.2.2.), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение 15-ти дней.

7.2.4. Рабочие растворы №№ 3-6 хлоральгидрата для градуировки (концентрация 0.0015 - 0.015 мкг/см³).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0 см³ раствора № 2 с концентрацией 0,15 мкг/см³ (п. 7.2.3.), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 3 - 6 с концентрацией хлоральгидрата 0.0015, 0.003, 0.0075 и 0.015 мкг/см³, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике не более 7-им дней.

7.3. Приготовление растворов внесения

7.3.1. Исходный раствор трифорина (концентрация 100 мкг/см³) В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,01 г трифорина, растворяют в 50-70 см³ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Растворы № 1, 2 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.3.2. Раствор № 1 трифорина для внесения (концентрация 1 мкг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.1.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение 15-ти дней.

7.3.3. Раствор № 2 трифорина для внесения (концентрация 0,1 мкг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 раствора № 1 с концентрацией 1,0 мкг/см^3 (п. 7.3.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение 10-ти дней.

Растворы 1 и 2 используют для внесения трифорина в образцы объектов контроля при оценке полноты извлечения действующего вещества из исследуемых проб.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации хлоральгидрата в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 3 – 6.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора №№ 3-6 и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

8. Отбор проб

Отбор проб осуществляется по требованиям ГОСТ на соответствующий вид продукции: яблоки – ГОСТ 16270-70 «Яблоки свежие ранних сортов созревания. ТУ» и ГОСТ 21122-75 «Яблоки свежие поздних сортов созревания»; ГОСТ 27572-87 «Яблоки свежие для промышленной переработки. ТУ»; виноград – ГОСТ 25896 «Виноград свежий столовый. ТУ»; яблочный и виноградный соки – ГОСТ 26313-84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб».

Отобранные пробы яблок, ягод винограда, яблочного и виноградного сока замораживают и хранят при температуре –18^{0}С.

Перед анализом образцы яблок и ягод винограда измельчают для приготовления усредненной пробы.

9. Выполнение определения

Аналитический образец измельченных яблок, ягод винограда, яблочного или виноградного сока массой 10 г помещают в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, вносят 20 $см^3$ деионизованной воды, гомогенизируют в течение 2-х минут. Полученную массу переносят в колбу Клайзена, ополаскивая стакан 2-мя порциями воды по 20 $см^3$, к содержимому добавляют 15 $см^3$ 10%-ной серной кислоты, перемешивают. К колбе присоединяют прямой холодильник с аллонжем, термометр, капилляр (конец которого должен быть опущен практически до дна перегонной колбы). Через капилляр из баллона со сжатым газом пропускают азот с объемным расходом 20-40 $см^3$/мин. В приемную коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ (на шлифе) вносят 10 $см^3$ деионизованной воды, подсоединяют ее к аллонжу таким образом, чтобы конец его трубки находился в растворе. Приемник устанавливают в баню с ледяной водой. Колбу Клайзена помещают в масляную баню и выдерживают при 140^{0}С в течение часа. В процессе нагревания образующийся при кислотном разложении трифорина хлоральгидрат отгоняется вместе с водяным паром, объем жидкости в приемнике достигает 70-80 $см^3$. По окончании процесса систему охлаждают, отсоединяют приемную колбу (не останавливая поток азота для предотвращения переброса жидкости). Водный раствор из приемной колбы переносят в делительную воронку вместимостью 150 - 200 $см^3$, порционно вносят 25 г хлористого натрия, перемешивая до полного растворения соли. Затем в делительную воронку вносят 8 $см^3$ этилацетата, интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения фаз верхний органический слой переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, фильтруя его через слой безводного сульфата натрия толщиной 1 см, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке. Операцию экстракции повторяют еще дважды, используя по 8 $см^3$ этилацетата и встряхивая 1 мин. Общий объем раствора в мерной колбе доводят этилацетатом до метки (25 $см^3$), перемешивают и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.1.

9.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

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: 320°С

испарителя: 200°С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 40°С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 3 градуса в минуту до температуры 55°С, выдержка - 3 минуты, нагрев со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 75°С, выдержка - 5 минут. Продувка при нагреве до 270°С (10 мин).

Скорость газа 3 (азот): 31,6 см/сек, давление 95 кПа, поток 1,3 $см^3$/мин.

Газ 4: деление потока 1 : 10; сброс 13,5 $см^3$/мин

Газовый режим при продувке:

Газ 3 (азот): давление 95 кПа;

Газ 4:, деление потока 1:15, сброс 20 $см^3$/мин

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода хлоральгидрата: 4,1 мин.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор хлоральгидрата с концентрацией 0,015 мкг/$см^3$, разбавляют этилацетатом.

10. Обработка результатов анализа

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

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

A - концентрация хлоральгидрата, 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;

K- коэффициент пересчета содержания хлоральгидрата на трифорин, равный 1,31 (по соотношению молекулярных масс);

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., Горячева Л.В. - Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (ФНЦГ им. Ф.Ф.Эрисмана); Иванов Г.Е. [illegible] р).

gost.e-ecolog.ru