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 4.1.2048—4.1.2061—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 — 148с.**

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 сульфометурон-метила в воде и почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2048-06.....4
2. Методические указания по измерению концентраций глифосата в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2049-06.....17
3. Методические указания по измерению концентраций Карбосульфана в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2050-06.....28
4. Методические указания по измерению концентраций тефлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2051-06.....35
5. Определение остаточных количеств метальдегида в воде, почве, овощах (капуста, салат, Китайская капуста, шпинат, редис и др.), фруктах (яблоки, сливы и др.), ягодах (земляника, смородина и др.) и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2052-06.....44
6. Методические указания по определению остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2053-06.....58
7. Методические указания по определению остаточных количеств Прохлораза в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2054-06.....67
8. Методические указания по определению остаточных количеств флудиоксонила в зерне и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2055-06.....80
9. Методические указания по определению остаточных количеств оксифлуорфена в семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2056-06.....91
10. Методические указания по определению остаточных количеств карбоксина в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2057-06.....101
11. Методические указания по определению остаточных количеств флуазифоп-п-бутила в семенах и масле рапса, подсолнечника, зерне и масле сои, зерне гороха и луке по основному метаболиту флуазифоп-п кислоте методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2058-06.....109
12. Методические указания по определению остаточных количеств прометрина в семенах и масле подсолнечника и сои, зерне и масле кукурузы, зерне гороха, клубнях картофеля и корнеплодах моркови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2059-06.....117
13. Методические указания по определению остаточных количеств никосульфурона в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2060-06.....126
14. Методические указания по определению остаточных количеств абамектина в ягодах и соке винограда, перце и баклажанах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2061-06.....137

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

Г.Г. Онищенко

МУК 4.1.2057-06

«10» апреля 2006 г.

Дата введения: с 1 мая 2006.

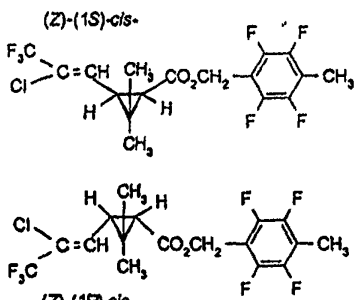
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций тефлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны массовой концентрации тефлутрина в диапазоне 0,01– 0,1 мг/м^3.

Тефлутрин - действующее вещество препарата ФОРС, КС (200 г/л), фирма производитель Сингента.

2,3,5,6-тетрафтор-4-метилбензил(Z)-(1RS,3RS)-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпропа-1-енил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (ИЮПАК)



$C_{17}H_{14}ClF_7O_2$

Мол. масса 418,7

Бесцветное твердое вещество. Температура плавления: 44,6^{0}С. Плотность 1,48 г/см^3 (25^{0}С). Давление паров: 8,4 мПа (25^{0}С); 50 мПа (40^{0}С). Коэффициент распределения октанол/вода: K_{ow}log P 6,4. Растворимость в воде – 0,02 мг/дм^3 (25^{0}С). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 21^{0}С): ацетон, гексан, толуол,

дихлорметан, этилацетат – более 500, метанол – 263. Вещество стабильно к гидролизу в водных растворах при pH 5-7 более 30-ти дней; при pH 9 в течение 30-ти дней гидролизуется около 7% вещества. При pH 7 в водных растворах, облучаемых солнечным светом в течение 31 дня, потери вещества составляют 27-30%.

Агрегатное состояние в воздухе - пары и аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 22-35 мг/кг, для мышей – 46-57 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – 117-316 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – 50 мг/дм^3 воздуха (4 часа).

Область применения препарата

Тефлутрин – инсектицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов. Эффективно подавляет развитие комплекса почвенных вредителей (особенно из отряда жесткокрылых, двукрылых и чешуекрылых) таких культур, как кукуруза, сахарная свекла, яровая пшеница, подсолнечник при норме расхода 12–150 г/га (почвенное внесение), 20-40 г/100 кг семян (протравливание).

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны - 0,07 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Измерения концентраций тефлутрина выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ДЭЗ).

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,005 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

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 4 х 10^{-14} г/с.	ТУ 9443-001-12908609-95 Номер Госреестра 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 $мм^3$	ТУ 2.833.105
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК", г. Санкт-Петербург) или аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414-78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^0С, пределы измерения 0 - 55^0С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные с пришлифованной пробкой вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Тефлутрин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,3% (фирма «Сингента»)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, о.с.ч.	ТУ-6-09-3513-86
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652-2000 или ГОСТ 18300
Хромосорб W-HP (0,16 – 0,20 мм) с 3% OV-101	

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147-80 Е
Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 56145
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Колонка хроматографическая стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пенолиуретан ППУ	ТУ 2254-153-046911277-95
Стаканы химические, вместимостью 100 и 400 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	

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 по 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 на 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 органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, кондиционирование колонки, установление градуировочной характеристики, подготовку фильтров для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.1.2. 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. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (Хромосорб W-HP с 3% OV-01) засыпают в стеклянную колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, ацетоном и гексаном, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250°С в течение 8-10 часов.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Исходный раствор тефлутрина для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г тефлутрина,

доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в морозильной камере при –18°С не более 3-х месяцев.

Растворы № 1-5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.3.2. Раствор.№ 1 тефлутрина для градуировки (концентрация 1.0 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1.0 см³ исходного градуировочного раствора тефлутрина с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.3.1.), разбавляют гексаном до метки. Раствор хранится в морозильной камере в течение месяца.

7.3.3. Рабочие растворы № 2 –5 тефлутрина для градуировки (концентрация 0.005 - 0.05 мкг/см³). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 0.5; 1.0; 2.5 и 5.0 см³ градуировочного раствора №1 с концентрацией 1.0 мкг/см³ (п. 7.3.2.), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией тефлутрина 0.005, 0.01, 0.025 и 0.05 мкг/см³, соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед употреблением.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ*сек) от концентрации тефлутрина в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2-5.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют по п.7.4.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика действующего вещества.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х градуировочных растворов различной концентрации. Если значения площадей отличаются более, чем на 15% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.4.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Хроматограф газовый «Кристалл-2000М» с детектором электронного захвата ионов.

Колонка стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хромосорбом W-HP (0,16 – 0,20 мм) с 3% OV-101.

Температура термостата колонки - 180°С

детектора - 300°С

испарителя - 200°С

Скорость газа-носителя (азот) - 30 ± 1 $см^3$/мин

Объем вводимой пробы - 1 $мм^3$

Ориентировочное время удерживания тефлутрина: 4 мин 50 сек

Линейный диапазон детектирования: 0,005 – 0,05 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор тефлутрина с концентрацией 0,05 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном.

7.5. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

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

Фильтры из пенополиуретана и бумаги последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом порциями 25-30 $см^3$, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

7.6. Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны". Воздух со скоростью 2 - 5 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную систему - последовательно соединенные бумажный фильтр "синяя лента" и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации тефлутрина уровне 0,5 ОБУВ для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 7 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре не выше +4°С - 7 дней.

8. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» + пенополиуретан) переносят в химический стакан вместимостью 400 $см^3$, заливают 30 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают в мерный цилиндр

вместимостью 50 $см^3$ с пришлифованной пробкой, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Экстракты объединяют в мерном цилиндре, доводят объем раствора ацетоном до 50 $см^3$, перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию тефлутрина в хроматографируемом растворе.

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

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию тефлутрина в пробе воздуха X, $мг/м^3$, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_0, \text{ где}$$

C - концентрация тефлутрина 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_0 - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 20° С)

$$V_0 = 0{,}386 * P * ut/(273+T),$$

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.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации тефлутрина 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 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):

$|X_1 - X_2| \leq d$.

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

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

$d_{отн.}$ - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 15%).

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.

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., Рогачева С.К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru