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 населения,
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации

_____ Г.Г. ОНИЩЕНКО

10 [illegible] 2006 г.

МУКАТ [illegible]

Дата введения: 1 [illegible] 2006.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по измерению концентраций Карбосульфана в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

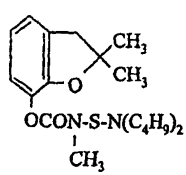
Фирма производитель: ФМС (США)

Торговое название: Маршал

Название действующего вещества по ИСО: Карбосульфан

Название действующего вещества по IUPAC: 2,3-дигидро-2,2-диметилбензофуран-7-ил-(дибутиламинотио)метилкарбамат (ИЮПАК)

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{20}H_{32}N_2O_3S$

Молекулярная масса: 380,55

Химически чистый Карбосульфан представляет собой вязкую коричневую жидкость.

Давление паров: 0,041 мПа при 25°С.

Температура кипения: 124 - 128°С при 0,1 Па.

Растворимость в воде составляет 0,3 мг/л.

Растворимость в органических растворителях: более 50% в ксилоле, гексане, хлороформе, метаноле, хлористом метилене и ацетоне.

Карбосульфан не стабилен в водных растворах. Гидролиз наблюдается в диапазоне pH ниже 7, период полураспада составляет 1 час при pH 4, 22 часа - pH 6, 184 часа – pH 7, 140 часов – pH 8, 1400 часов – pH 9 (при 25°C).

Краткая токсикологическая характеристика: Карбосульфан является умеренно опасным по острой оральной токсичности для теплокровных (LD_{50} для крыс составляет 250 мг/кг). Малоопасным по острой дермальной токсичности (LD_{50} для кроликов более 2000 мг/кг); опасным по ингаляционной токсичности – (LC_{50} для крыс более 1,53 мг/л). Препарат слабо раздражает кожу и глаза.

ОБУВ карбосульфана в воздухе рабочей зоны – 0,2 мг/м^3.

Область применения: Карбосульфан (Маршал) - системный инсектицид, рекомендован для борьбы с почвообитающими и листогрызущими насекомыми - вредителями цитрусовых, люцерны, кукурузы, сорго, сои, овощных и полевых культур, включая картофель, рис, сахарную свеклу. При почвенном применении норма расхода 2,5 - 10 г/кг семян при протравливании.

Зарегистрирован в России под названием Маршал, к.э., 250 г/л, на свекле сахарной с нормой расхода 2 – 4 л/га; Маршал, с.п., 250 г/кг, на картофеле, норма расхода – 0,5 – 1 кг/га.

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ КАРБОСУЛЬФАНА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана на определении Карбосульфана методом газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора. Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием на последовательно соединенные бумажные фильтры "синяя лента" и трубки с активированным углем. Идентификация веществ проводится по времени удерживания, а количественное определение –методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода (P=0,95)

Число параллельных определений - 10

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме - 10 нг

Предел обнаружения в пробе - 0,1 мг/м^3 (при отборе 20 л воздуха)

Диапазон определяемых концентраций - 0,1-2,0 мг/м^3

Среднее значение определения - 99,3%

Стандартное отклонение (S) - 6,52%

Относительное стандартное отклонение (DS) - 2,06%

Доверительный интервал среднего - 4,67%

Суммарная погрешность измерения не превышает 17%

2.1.3. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративной формы, а также пестицидов, применяемых при выращивании овощных и полевых (хлор- и фосфорорганические пестициды, тио- и дитиокарбаматы).

2.2. Реактивы, растворы, материалы и оборудование

2.2.1. Реактивы, материалы и растворы

Карбосульфан, аналитический стандарт с содержанием д.в. 90,1%

Ацетон, осч, ГОСТ 2603-79

Толуол для спектроскопии, хч, ТУ 6-09-4305-76

Кальция хлорид, ГОСТ 4161-77, прокаленный

Активированный уголь марки БАУ, ТУ 6-09-3247-73, зерненим 1,0-1,5 мм

Хроматон-супер с 5% OV-17 (0,16-0,20 мм), Хемапол

Фильтры бумажные "синяя лента", предварительно промытые ацетоном

Стекловата

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74

2.2.2. Приборы и оборудование

Газовый хроматограф "Цвет-550" или аналогичный, снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле 1,5 х 10 г/см^3.

Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 2-3 мм.

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-76 или аналогичный.

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 34104-80Е или аналогичные.

Аспирационное устройство ТУ 64-1862-77.

Барометр, ТУ 2504-1797-75.

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1°С, пределы измерения 0 - 55°С, ГОСТ 215-73Е.

Эксикатор вакуумный, ГОСТ 25336-82 Е.

Печь муфельная.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 100 мл.

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74Е, вместимостью 10 мл.

Колбы грушевидные со шлифом, ГОСТ 10394-72, вместимостью 100 мл.

Стаканы химические, ГОСТ 25336-82Е, вместимостью 50 мл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 0,1; 1 и 2 мл.

Пробирки с притертыми пробками, ГОСТ 1770-74 Е, вместимостью 10 мл.

Стеклянные U-образные трубки, высотой 10-11 см, внутренним диаметром 4 мм.

Воронки химические конусные, диаметром 34-40 мм, ГОСТ 25336-82 Е.

Фильтродержатель.

Стеклянные палочки.

2.3. Подготовка к определению

2.3.1. Подготовка и кондиционирование колонки для газожидкостной хроматографии

Готовую насадку (5% OV-17 на Хроматоне-супер) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250°С в течение 10-12 часов.

2.3.2. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор Карбосульфана с содержанием 400 мкг/мл готовят растворением 0,01 г вещества в толуоле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 2, 4, 8, 20 и 40 мкг/мл готовят перед употреблением из раствора, содержащего 100 мкг/мл, соответствующим разбавлением толуолом. Растворы хранятся в холодильнике в течение 7 дней.

2.3.3. .Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в испаритель хроматографа вводят по 5 мкл рабочего стандартного раствора Карбосульфана с концентрацией 2, 4, 8, 20 и 40 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят средние значения высот хроматографических пиков для каждой концентрации.

Строят градуировочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации Карбосульфана в растворе, мкг/мл.

2.4.Отбор проб

2.4.1. Подготовка к отбору проб

Конец стеклянной U-образной трубки уплотняют тампоном из стекловаты, через другой конец трубку с помощью воронки заполняют 500 мг активированного угля и ее второй конец также уплотняют тампоном из стекловаты. Перед отбором проб заполненные трубки активируют путем нагревания в муфельной печи до 350-400 °С и выдерживания при этой температуре в течение 10-15 мин. Активированные трубки, закрытые заглушками, можно хранить в эксикаторе под вакуумом не более 3-х суток.

2.4.2. Отбор проб

Анализируемый воздух со скоростью 2 л/мин аспирируют через последовательно соединенные бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель, и трубку с активированным углем. Для измерения 0,5 ОБУВ, следует отобрать 20 л воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике не более 5 дней.

2.5. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан емкостью 50 мл, заливают 10 мл толуола и оставляют на 10 минут.

Растворитель сливают через воронку в грушевидную колбу, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр затем обрабатывают новой порцией толуола объемом 4 - 5 мл.

Активированный уголь из трубки переносят в пробирку емкостью 10 мл, заливают 2 мл толуола, закрывают пробкой и оставляют на 10 мин, периодически встряхивая.

Растворитель с угля также сливают в грушевидную колбу. Операцию повторяют дважды.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 45°С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают током теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 мл толуола и 5 мкл полученного раствора анализируют по п. 2.6.

2.6. Условия хроматографирования и обработка результатов

2.6.1. Условия хроматографирования градуировочных и анализируемых растворов

Хроматограф газовый "Цвет-570", с ТИД

Неподвижная фаза - 5% OV-17 на Хроматоне - супер (0,16-0,20 мм).

Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм.

Рабочая шкала электрометра 16х10 Ом.

Скорость движения ленты самописца 200 мм/час.

Температура термостата колонки 230 °С, детектора - 320°С, испарителя - 200°С.

Скорость газа-носителя (азот) - 35 мл/мин.

Скорость водорода 16 мл/мин.

Скорость воздуха 180 - 200 мл/мин.

Объем вводимой пробы - 5 мкл

Абсолютное время удерживания - 11 мин 17 сек.

Линейный диапазон детектирования 10 - 40 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в испаритель хроматографа 2-3 раза и вычисляют среднюю высоту пика. Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 40 мкг/мл разбавляют толуолом.

2.6.2. Обработка результатов анализа

Концентрацию Карбосульфана в воздухе рассчитывают:

$$C = \frac{H_1 * A * W P}{Ho * V * 100}$$

C - концентрация Карбосульфана в воздухе, мг/м^3;

Ho - высота пика стандарта, мм;

H_1 - высота пика образца, мм;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мм;

P - содержание Карбосульфана в аналитическом стандарте, %;

V – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм Hg, температура 20°C), л.

3. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Помещение, в котором проводится определение Карбосульфана, обязательно должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

Работу с образцами, стандартами и растворителями следует проводить в вытяжном шкафу с использованием индивидуальных средств защиты.

4. РАЗРАБОТЧИКИ

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

Московская сельскохозяйственная академия имени К.А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (095) 976-37-68, факс: (095) 976- 43-26.

gost.e-ecolog.ru