Государственное
санитарно-эпидемиологическое
нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1025—1026—01
МУК 4.1.1130—1152—02
МУК 4.1.1154—1165—02

Выпуск 1

МОСКВА
2004

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1025—1026—01;
МУК 4.1.1130—02—4.1.1152—02;
МУК 4.1.1154—02—4.1.1165—02

Выпуск 1

ББК 51.23
О60
О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава Росси, 2004.—352 с.

ISBN 5—7508—0491—7

1. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (чл.-корр. РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева (проф. В. А. Калинин, к. хим. н. Довгилевич А. В.); Всероссийским НИИ фитопатологии (А. М. Макеев и др.); Всероссийским НИИ защиты растений (В. И. Долженко и др.); Санкт-Петербургским НИИ лесного хозяйства (Маслаков С. Е., Л. В. Григорьева и др.), при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов).

2. Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Минздраве России.

3. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 5—7508—0491—7

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Измерение концентраций Ципродинила в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1025—01 5
Определение остаточных количеств Ципродинила в воде, почве, яблоках, грушах и косточковых методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1026—01 13
Определение остаточных количеств Ацетамиприда в воде, почве, огурцах, томатах, клубнях и ботве картофеля, зерне и соломе пшеницы и в кормовом разнотравье методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1130—02 22
Измерение концентрации Ацетамиприда в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1131—02 36
Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде, зерне, соломе зерновых культур и зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1132—02 42
Определение остаточных количеств этилгексилового эфира 2,4-Д в воде методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1133—02 52
Измерение концентраций этилгексилового эфира 2,4-Д в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1134—02 57
Определение остаточных количеств карфентразон-этила в воде и его метаболита карфентразона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1135—02 64
Измерение концентраций карфентразон-этила методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1136—02 76
Определение остаточных количеств Квизалофоп-П-тефурила по его основному метаболиту квизалофоп-свободной кислоте в воде, почве, в семенах и масле льна, сои, подсолнечника и в соломке льна методом газожидкостной хроматографии МУК 4.1.1137—02 82
Определение остаточных количеств Квизалофоп-П-тефурила и его метаболитов в клубнях картофеля, ботве и корнеплодах сахарной и столовой свеклы, моркови и луке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1138—02 100
Измерение концентраций Квизалофоп-П-тефурила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1139—02 111
Определение остаточных количеств Люфенурона в воде, почве, яблоках и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1140—02 118
Измерение концентраций Люфенурона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1141—02 128
Определение остаточных количеств Тиаметоксама и его метаболита (ЦГА 322704) в воде, почве, картофеле, зерне и соломе зерновых колосовых культур, яблоках, огурцах, томатах, перце, баклажанах, горохе и сахарной свекле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1142—02 134
Измерение концентраций Тиаметоксама методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе: МУК 4.1.1143—02 148
Определение остаточных количеств Трифлусульфурон-метила в воде, почве, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1144—02 155
Измерение концентраций Трифлусульфурон-метила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1145—02 166

Определение остаточных количеств Фамоксадона в воде, почве, клубнях картофеля, зеленой массе, соломе и зерне зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1146—02 174
Измерение концентраций Фамоксадона (ДРХ-JE 874) в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии МУК 4.1.1147—02 186
Определение остаточных количеств Флудиоксонила в воде почве зеленой массе растений, клубнях картофеля, зерне и соломе хлебных злаков зерне кукурузы семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1148—02 194
Определение остаточных количеств Цимоксанила в воде, почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, ягодах винограда, плодах огурца хроматографическими методами: МУК 4.1.1149—02 212
Измерение концентраций Цимоксанила методом тонкослойной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1150—02 225
Определение остаточных количеств Циперметрина в шампиньонах методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1151—02 232
Измерение концентраций Этоксилата изодецилового спирта (ТРЕНДА 90) в воздухе рабочей зоны спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.1152—02 238
Газохроматографическое измерение массовой концентрации Ацетохлора в атмосферном воздухе: МУК 4.1.1154—02 244
Измерение концентраций Ацифлуорфена в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами: МУК 4.1.1155—02 254
Измерение концентраций бенсульфурон-метила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1156—02 267
Измерение концентрации бета-цифлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1157—02 275
Измерение концентрации Бромоксинил октаноата в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1158—02 282
Измерение концентраций Бромуконазола в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1159—02 289
Измерение концентраций Диметипина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1160—02 296
Измерение массовой концентрации Карбендазима в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1161—02 303
Измерение массовой концентрации Карбофурана в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1162—02 316
Измерение концентраций Метосулама в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1163—02 326
Измерение концентраций Прохлораза в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1164—02 334
Измерение массовой концентрации тетраконазола методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1165—02 343

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации

Г. Г. Онищенко
Дата введения: с 1 января 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций Метосулама в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1163—03

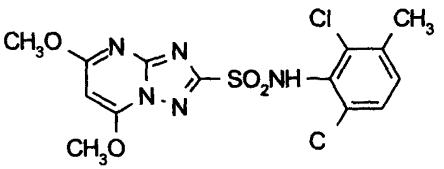
1. Вводная часть

Фирма производитель: ДауЭланко (США).

Торговое название: САНСАК, КОМПАЛ.

Действующее вещество: метосулам.

2',6'-дихлор-5,7-диметокси-3 -метил[1,2,4]триазол[1,5-*a*]пиримидин-2-сульфонанилид (ИЮПАК).



$C_{14}H_{13}Cl_2N_5O_4S$ М. м. 418,26

Кристаллическое вещество кремового или желтовато-коричневого цвета со слабым чесночным запахом.

Температура плавления: 210—211,5 °С.

Давление паров при 25 °С: 9×10^{-15} мм рт. ст.

Растворимость в воде при 20 °С (мг/л) – 200 (pH 7,5); в органических растворителях (г/л): ацетонитриле – 10,0, ацетоне – 7,8, дихлорметане – 6,0, метаноле – 1,9, этилацетате – 1,0, н-октаноле – 0,2, толуоле, гексане – менее 0,2.

Коэффициент распределения октанол/вода – 2,12—3,08 (pH 5—9).

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность:

$ЛД_{50}$ крысы, мыши – более 5 000 мг/кг.

Острая дермальная токсичность:

$ЛД_{50}$ кролики – более 2 000 мг/кг.

Острая ингаляционная токсичность:

$ЛК_{50}$ крысы – более 1,9 мг/л.

Обладает слабым кожно-резорбтивным действием.

Гигиенические нормативы не установлены.

Область применения препарата

Сансак (метосулам) – новый гербицид избирательного действия. Высокоэффективен против сорняков, устойчивых к 2,4-Д и 2М-4Х в посевах зерновых культур при норме расхода 1—1,5 г/га.

2. Методика измерения концентраций Метосулама в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении метосулама с помощью газожидкостной хроматографии с детектором постоянной скорости рекомбинации на неподвижной фазе OV-17 или OV-210 после кислотного гидролиза соединения и бромирования образующегося 2,6-дихлор-3-метиланилина.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием аэрозоля на бумажные фильтры «синяя лента».

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративной формы, а также пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания зерновых культур (хлор- и фосфорорганические пестициды, синтетические пиретроиды, производные сульфонилмочевины, арил- и гетероарилоксикарбоновых кислот).

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

Число параллельных определений 20

Предел обнаружения в

хроматографируемом объеме	0,1 нг
Предел обнаружения в воздухе	0,025 мг/м^3 (при отборе 20 л воздуха)
Диапазон определяемых концентраций	0,025—0,25 мг/м^3
Среднее значение определения	93,0 %
Стандартное отклонение (S)	6,45 %
Относительное стандартное отклонение (DS)	1,55 %
Доверительный интервал среднего	3,23 %
Суммарная погрешность измерения	не превышает 22 %

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Метосулам с содержанием д. в. 98,9 %	
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
н-гексан, хч	ТУ 6-09-4521—77
Калий бромноватокислый, хч 1 %-ный водный раствор	ГОСТ 4457—74
Калий бромистый, 20 %-ный водный раствор	ГОСТ 4160—65
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Кислота серная, хч, разбавленная водой 4 : 1, по объему	ГОСТ 4204—66
Натрия гидроксид, хч, 40 %-ный водный раствор	ГОСТ 4328—77
Натрия сульфит, чда, 5 %-ный водный раствор	ГОСТ 195—77
Хроматон-супер с 5 % OV-17 (0,16—0,20 мм)	
Супелкопорт с 3 % OV-210 (0,16—0,20 мм)	
Бумажные фильтры «синяя лента» и «белая лента», предварительно промытые ацетоном	ТУ 6-09-1678—86
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Универсальная индикаторная бумага	

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф «Цвет» или аналогичный, снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) с пределом детектирования по линдану 4×10^{-14} г/см^3	
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 2—3 мм	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М	ТУ 25-11-917—74

или аналогичный	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 34104—80Е
или аналогичные	
Аспирационное устройство достаточной разрешающей способности типа ЭА-1	ТУ 25-11-1414—78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Баня песчаная	
Колбы мерные, вместимостью 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные, вместимостью 10 мл	ГОСТ 1770—74Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Пробирки с пришлифованными пробками, вместимостью 10 и 20 мл	ГОСТ 10394—72
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью 0,1; 1,5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74
Фильтродержатель	
Стеклянные палочки	

2.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха рабочей зоны следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

В течение 15 мин последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух с объемным расходом 4,0 $дм^3$/мин аспирируют в течение 5 мин через фильтр «синяя лента».

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике в течение 10 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонки

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.

2.5.2. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор метосулама № 1 с концентрацией 1 мг/мл готовят растворением 0,0500 г вещества в ацетоне в мерной колбе на 50 мл. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Методом последовательного разбавления стандартного раствора № 1 ацетоном готовят стандартный раствор № 2 с концентрацией 10 мкг/мл.

Для построения градуировочного графика отбирают с помощью пипетки 1 мл стандартного раствора № 2 в пробирку со шлифом вместимостью 10 мл, удаляют растворитель потоком теплого воздуха и проводят гидролиз и бромирование метосулама, как указано в п.п. 2.6.2 и 2.6.3, извлекая бромированный продукт 10 мл гексана.

Получают рабочий стандартный раствор с концентрацией 1 мкг/мл. Из него последовательным разбавлением гексаном готовят рабочие растворы с концентрациями 0,5; 0,2; 0,1 мкг/мл. Растворы хранятся в холодильнике в течение 5 дней.

2.5.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика на определение метосулама в испаритель хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации.

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

2.6. Описание определения

2.6.1. Экстракция

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл ацетона и оставляют на 4—5 минут Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой.

Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 мл.

Далее объединенный экстракт упаривают в грушевидных колбах вместимостью 100 мл на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 45 °С до объема 1—2 мл. Остаток переносят в пробирку со шлифом вместимостью 10 мл, колбу дважды ополаскивают 2—3 мл диэтилового эфира, который также переносят в пробирку.

Содержимое пробирки высушивают потоком холодного воздуха.

2.6.2. Гидролиз

К сухому остатку добавляют 2 мл серной кислоты, разбавленной водой (4 : 1, по объему), пробирку плотно закрывают притертой пробкой, снаружи пробирку герметизируют тефлоновой лентой или укрепляют с помощью проволоки и выдерживают при 200 °С (песчаная баня) 2 часа.

В охлажденную пробирку осторожно добавляют 5 мл дистиллированной воды и дают остыть до комнатной температуры.

Содержимое пробирки фильтруют через неплотный бумажный фильтр в пробирку со шлифом вместимостью 20 л. Первую пробирку ополаскивают 5 мл дистиллированной воды и также сливают через фильтр во вторую пробирку. Полученный раствор подвергают бромированию по п. 2.6.3.

2.6.3. Бромирование

К раствору в пробирке добавляют по 1 мл 20 %-ного раствора KBr и 1 %-ного раствора $KBrO_3$, закрывают пробкой, интенсивно несколько раз встряхивают и оставляют на 1 час в темноте. По окончанию бромирования в пробирку для удаления избытка брома добавляют 0,5 мл свежеприготовленного раствора сульфита натрия, раствор встряхивают до обесцвечивания и затем приливают 4,5 мл 40 %-ного раствора едкого натра. Пробирку охлаждают до комнатной температуры и доводят pH раствора до 12 по универсальной индикаторной бумаге.

После охлаждения до комнатной температуры к содержимому пробирки добавляют 5 мл гексана, интенсивно встряхивают в течение 1 мин.

После разделения слоев, верхний органический слой с помощью пипетки переносят в пробирку с пришлифованной пробкой, 1 мкл полученного раствора хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования градуировочных и анализируемых растворов

Хроматограф газовый «Цвет-570», с детектором постоянной скорости рекомбинации.

2.7.1. 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	16×10^{10} Ом
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч
Температура термостата колонки	135 °С

детектора	300 °С
испарителя	250 °С
Скорость газа-носителя (азот)	35 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Абсолютное время удерживания	3 мин 55 с
Линейный диапазон детектирования	0,1—1,0 нг

2.7.2. Альтернативная хроматографическая фаза

Неподвижная фаза – 3 % OV-210 на Супелкопорте (0,16—0,20 мм)
Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм

Рабочая шкала электрометра	16×10^{10} Ом
Скорость движения ленты самописца	40 мм/ч
Температуры термостата колонки	15 °С
детектора	300 °С
испарителя	170 °С
Скорость газа-носителя (азота)	35 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Абсолютное время удерживания	1 мин 52 с
Линейный диапазон детектирования	0,1—1,0 нг

Среднюю высоту пика вычисляют из результатов 3 последовательных вводов пробы в испаритель хроматографа. Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл, разбавляют гексаном.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание метосулама в воздухе рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$C = \frac{H_1 A W}{H_0 V 100} P \text{, где}$$

C – содержание метосулама в воздухе, мг/м^3;

H_0 – высота пика стандарта, мм;

H_1 – высота пика образца, мм;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

P – содержание метосулама в аналитическом стандарте, %;

V – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), л.

$$V = 0{,}386\frac{P}{273+T}\cdot ut\text{, где}$$

T – температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), °С;

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.;

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин;

t – длительность отбора пробы, мин.

3. Требования техники безопасности

При выполнении измерений концентраций метосулама следует соблюдать все необходимые требования безопасности при работе в химических лабораториях в соответствии с «Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лечебных и санитарно-эпидемиологических учреждениях системы МЗ СССР» (№ 2455-81 от 20.10.81), а также требования, изложенные в документации на прибор.

4. Разработчики

Ракитский В. Н., член-кор. РАМН, проф., Юдина Т. В., д. б. н., Федорова Н. Е., д. б. н., Мошлакова Л. А., к. б. н., Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (ФНЦГ им. Ф. Ф. Эрисмана).

141000, г. Мытищи Московской обл., ул. Семашко, д. 2, лаборатория аналитических методов контроля.

Телефон: (095) 586-12-76.

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых *продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах* окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 1

Редакторы Акопова Н. Е., Кожока Н. В. Кучурова Л. С., Максакова Е. И.
Технические редакторы Климова Г. И., Ломанова Е. В.

Подписано в печать 29.01.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 22.0

Тираж 1500 экз. Заказ 6417

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11
Отделение реализации, тел. 198-61-01

Отпечатано в филиале Государственного ордена Октябрьской Революции
ордена Трудового Красного Знамени Московского предприятия
«Первая Образцовая типография» Министерства Российской Федерации
по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
113114, Москва, Шлюзовая наб., 10, тел.: 235-20-30

gost.e-ecolog.ru