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: 1 января 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций Диметипина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1160—02

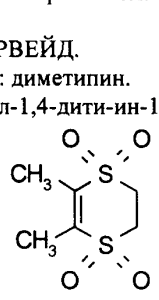
1. Вводная часть

Фирма производитель: Юнироял Кемикал Ко Лимитед (Великобритания).

Торговое название: ХАРВЕЙД.

Действующее вещество: диметипин.

2,3-дигидро-5,6-диметил-1,4-дити-ин-1,1,4,4-тетраоксид (IUPAC).



$C_6H_{10}O_4S_2$ М. м. 210,3

Кристаллическое вещество белого цвета.

Температура плавления: 167—169 °С.

Давление паров при 25 °С: 0,051 мПа.

Плотность при 23 °С: 1,59 г/см^3.

Коэффициент распределения н-октанол-вода при 24 °С: K_{ow} log P = –0,17.

Растворимость в органических растворителях при 25 °С (г/дм^3): ацетонитрил – 180; ацетон – 186; метанол – 10,7; толуол – 8,979; вода – 4,6.

Стабилен в течение года при 20 °С, 14 дней – при 55 °С. Подвергается деградации в водном растворе.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность:

LD_{50} для крыс – 500 мг/кг.

Острая дермальная токсичность:

LD_{50} для кроликов – более 5 000 мг/кг.

Острая ингаляционная токсичность:

LD_{50} крысы – 1,2 мг/дм^3.

Рекомендуемые гигиенические нормативы:

ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м^3;

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м^3.

Область применения препарата

Диметипин – гербицид и регулятор роста растений. Рекомендуется в качестве дефолианта/десиканта на подсолнечнике, льне-долгунце, картофеле с нормой расхода 1,2—3,0 л/га.

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

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении диметипина с помощью газожидкостной хроматографии с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов.

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.

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

Число параллельных определений	6
Предел обнаружения в хроматографируемом объеме	0,1 нг
Предел обнаружения в воздухе (при отборе 5 дм^3)	0,1 мг/м^3

Диапазон определяемых концентраций	0,1—1,0 мг/м^3
Среднее значение определения	96,59 %
Стандартное отклонение (S)	3,11 %
Относительное стандартное отклонение (DS)	1,27 %
Доверительный интервал среднего	± 3,27
Суммарная погрешность измерения	не превышает 15 %

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Диметипин с содержанием д. в. 99,56 %	
Азот, осч, из баллона	ГОСТ 9293—79
Ацетон, ч	ГОСТ 2603—79
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-4521—77
Стекловата	
Газхром Q с 5 % OV-210 (0,12—0,16 мм)	
Хроматон-Супер с 5 % OV-17 (0,16—0,20 мм)	
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетоном	ТУ 6-09-2678—77

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф «Цвет» или аналогичный, снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) с пределом детектирования по линдану $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3	
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм	
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мкл	ТУ 2.833.105
Аспирационное устройство типа ЭА-1 или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 34104—80Е
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82 Е

Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Колбы мерные, вместимостью 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Пипетки, вместимостью 1, 2 и 5 мл	ГОСТ 20292—74
Цилиндры мерные, вместимостью 10 мл	ГОСТ 1770—74Е
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336—82Е
Ректификационная стационарная установка РУТ	ТУ 25-11-1103—75
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Груша резиновая	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Фильтродержатели	

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 минут последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух с объемным расходом 1—2 $дм^3$/мин аспирируют в течение 5 мин через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения 0,5 ОБУВ следует отобрать 2 $дм^3$ воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 20 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка органических растворителей

2.5.1.1. *Очистка ацетона.* Растворитель сушат над молекулярными ситами 4А и подвергают фракционной перегонке на ректификационной колонне, целиком собранной из стекла с числом теоретических тарелок не менее 30. Сосуд для перегонки погружают в водяную баню и через приемник пропускают медленно струю сухого азота. Затем температуру водяной бани повышают до 70—75 °С и прибор промывают парами ацетона, после чего холодильник заполняют водой. До начала отбора главной фракции приемник несколько раз промывают дистиллятом. Перегонку продолжают до тех пор, пока в сосуде для перегонки не останется приблизительно 100 $см^3$ ацетона. Температуру водяной бани сле-

дует снижать по мере уменьшения объема ацетона, во всех случаях она не должна превышать температуру кипения ацетона более чем на 20 °С.

2.5.1.2. *Очистка гексана.* Гексан встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем гексан последовательно промывают водой, 2 %-ным раствором гидроксида натрия и снова водой, сушат над гидроксидом натрия и перегоняют.

2.5.2. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (5 % OV-210 на Газхроме Q) 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 200 °С в течение 10—12 ч.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор диметипина с содержанием 100 мг/мл готовят растворением 0,01 г вещества в ацетоне в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

Для приготовления стандартного раствора диметипина с содержанием 10 мкг/мл в мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 10 мл основного стандартного раствора (10 мкг/мл), доводят объем до метки гексаном. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 и 1,0 мкг/мл готовят путем последовательного разбавления раствора, содержащего 10 мкг/мл диметипина гексаном. Растворы хранятся в холодильнике в течение 10 дней.

2.5.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 1мкл рабочих стандартных растворов диметипина с концентрацией 0,1; 0,2; 0,3; 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 диметипина в растворе (в мкг/мл).

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл ацетона, оставляют на 5—7 минут, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями растворителя объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 35—40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 5 мл смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему), фильтруют через слой безводного сернокислого натрия, помещенного на бумажный фильтр, вложенный в конусную химическую воронку, и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Цвет-560» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов.

2.7.1. Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная 5 % OV-210 на Газхроме Q (0,16—0,20 мм)

Рабочая шкала электрометра	$256 \cdot 10^{10}$ Ом
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч
Температура термостата колонки	180 °С
детектора	300 °С
испарителя	220 °С
Скорость газа-носителя (азота)	26 ± 1 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Время выхода диметипина	3 мин 20 с
Линейный диапазон детектирования	0,1—1 нг

2.7.2. Альтернативная насадка

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хроматоном-супер с 5 % OV-17 (0,16—0,20 мм)

Рабочая шкала электрометра	$128 \cdot 10^{10}$ Ом
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч
Температура термостата колонки	220 °С
детектора	300 °С
испарителя	240° С
Скорость газа-носителя (азота)	26 ± 1 мл/мин

Объем вводимой пробы	1 мкл
Время выхода диметипина	4 мин 10 с
Линейный диапазон детектирования	0,1—1 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1 мкг/мл, разбавляют гексаном.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание диметипина рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{C\,W}{V}, \text{ где}$$

X – содержание диметипина в пробе воздуха, мг/м^3;

C – концентрация диметипина в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

V – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм^3.

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

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

Необходимо соблюдать 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 приборы.

4. Разработчики

Ракитский В. Н., член-кор. РАМН, проф., Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волчек С. И. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

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