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 концентрации бета-цифлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1157—02

1. Вводная часть

Фирма производитель: Байер АГ (Германия).

Торговое название: БЕТАБАЙТРОИД, БУЛЬДОК.

Действующее вещество: бета-цифлутрин.

(RS)-α-циано-4-фтор-3-феноксибензил(1RS,3RS;1RS,3RS)-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат.



М. м. 434,3

Бесцветное кристаллическое вещество.

Изомерный состав: реакционная смесь, состоящая из 2-х энантиомерных пар в примерном соотношении 1 (пара II) : 2 (пара IV).

Температура плавления: энантиомерная пара II (S 1R-цис- + R 1S-цис-) – 81 °С; энантиомерная пара IV (S 1R-транс + R 1S-транс) – 106 °С

Давление паров при 20 °С: энантиомерная пара II – 1×10^{-10} мбар; энантиомерная пара IV – 9×10^{-10} мбар.

Хорошо растворим в дихлорметане, толуоле, слабо – в 2-пропаноле и гексане; растворимость в воде при 20 °С – 0,002 мг/л.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность:

$ЛД_{50}$ крысы самцы (самки) – 630—670 (757) мг/кг.

Острая дермальная токсичность:

$ЛД_{50}$ крысы – более 5 000 мг/кг.

Острая ингаляционная токсичность:

$ЛК_{50}$ крысы – более 90—100 мг/м^3.

Не оказывает раздражающего действия на кожу и глаза.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,1 мг/дм^3.

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,001 мг/дм^3.

Область применения препарата

Бета-цифлутрин – инсектицид из группы пиретроидов с широким спектром контактного и повреждающего действия на насекомых. Рекомендуется против многочисленных разновидностей грызущих чешуекрылых на картофеле, хлебных злаках и капусте с нормой расхода 0,25 л/га однократно в период вегетации.

2. Методика измерения концентраций бета-цифлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении бета-цифлутрина газожидкостной хроматографией с детектором постоянной скорости рекомбинации.

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 сельскохозяйственных культур (хлор- и фосфорорганические пестициды, сим-триазины, фенилмочевины, тио- и дитиокарбаматы).

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

Число параллельных определений 6

Предел обнаружения в

хроматографируемом объеме	0,025 нг
Предел обнаружения в воздухе	0,005 мг/м^3 (при отборе 25 л воздуха)
Диапазон определяемых концентраций	0,005—0,050 мг/м^3
Среднее значение определения	94,2 %
Стандартное отклонение (S)	5,61 %
Относительное стандартное отклонение (DS)	5,95 %
Доверительный интервал среднего	2,78 %
Суммарная погрешность измерения	не превышает 20 %.

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Бета-цифлутрин с содержанием д. в. 99,2 %	
Спирт этиловый, ректификованный	ГОСТ 5962—67
Хромасорб W-HP с 3 % OV-101 (0,12—0,16 мм)	
Супелкопорт с 3 % OV-210 (0,16—0,20 мм)	
Бумажные фильтры «синяя лента», предварительно промытые этанолом	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74

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 или другой с аналогичными или улучшенными характеристиками	
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 2—3 мм	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—74
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 34104—80Е
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
Аппарат для встряхивания или аналогичный	ТУ 64-1-1081—73
Колбы мерные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные, вместимостью 10 мл	ГОСТ 1770—74Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Пипетки, вместимостью 0,1; 1 и 5 мл	ГОСТ 20292—74Е
Колбы конические плоскодонные на шлифе, вместимостью 50—100 мл	ГОСТ 9737—70
Воронки конические, диаметром 34—37 мм	ГОСТ 25336—82Е
Фильтродержатели	
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 5,0 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 (3 % OV-101 на Хромасорбе W-HP) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 260 °С в течение 10—12 часов.

2.5.2. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор бета-цифлутрина с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г вещества в ацетоне в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,025; 0,05; 0,1 и 0,25 мкг/мл готовят из раствора, содержащего 100 мкг/мл бета-цифлу-

трина соответствующим разбавлением гексаном. Растворы хранятся в холодильнике в течение 10 дней.

2.5.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика на определение бета-цифлутрина в инжектор хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора с концентрацией 0,025; 0,05; 0,1 и 0,25 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

При хроматографировании возможно получение одинарного пика, соответствующего совокупному содержанию 2 энантиомерных пар, или 2 разделенных пиков для энантиомерных пар II и IV. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. При обнаружении на хроматограмме 2 разделенных пиков для энантиомерных пар проводят суммирование их высоты.

Строят градуировочный график зависимости высоты хроматографического пика (одинарного или суммированного) в мм от содержания бета-цифлутрина в пробе в нг.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в коническую колбу вместимостью 50—100 мл, заливают 10 мл этилового спирта и помещают на 30 мин на встряхиватель. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола объемом 10 мл, встряхивая 10—15 мин.

Далее объединенный экстракт упаривают в грушевидных колбах на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 45 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают током теплого воздуха. Остаток растворяют в 5 мл ацетона и 1 мкл полученного раствора анализируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования градуировочных и анализируемых растворов

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

2.7.1. Неподвижная фаза – 3 % OV-101 на Хромасорбе W-HP (0,12—0,16 мм)

Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм

Рабочая шкала электрометра	32×10^{10} Ом
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч
Температура термостата колонки	240 °С

детектора	300 °С
испарителя	260 °С
Скорость газа-носителя (азот)	30 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Абсолютное время удерживания:	
одинарный пик	3 мин
разделенные пики: энантиомерная пара II	2 мин 15 с;
энантиомерная пара IV	3 мин 13 с
Линейный диапазон детектирования	0,025—0,25 нг

2.7.2. Альтернативная хроматографическая фаза

Неподвижная фаза – 5 % 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	200 мм/ч
Температуры термостата колонки	240 °С
детектора	320 °С
испарителя	260 °С
Скорость газа-носителя (азота)	45 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Абсолютное время удерживания	3 мин
Линейный диапазон детектирования	0,025—0,25 нг

Среднюю высоту пика вычисляют из результатов 3-х последовательных вводов пробы в испаритель хроматографа. Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,25 мкг/мл, разбавляют ацетоном.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание бета-цифлутрина в воздухе рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$C = \frac{A\,B}{b\,V}, \text{ где}$$

C – содержание бета-цифлутрина в воздухе, мг/м^3;

A – количество вещества, найденное по градуировочному в анализируемом объеме пробы, нг;

B – общий объем пробы для хроматографирования, мл;

b – объем пробы, вводимый в хроматограф, мкл;

V – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный 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 бета-цифлутрина в воздухе необходимо соблюдать все 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., Федорова Н. Е., Мошлакова Л. А., Ларькина М. В. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана).

141000, г. Мытищи Московской обл., ул. Семашко, д. 2.

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