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 Ацифлуорфена в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами

Методические указания
МУК 4.1.1155—02

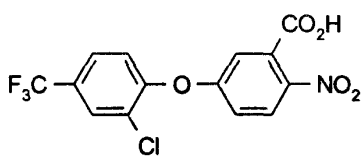
1. Вводная часть

Фирма производитель: БАСФ (Германия).

Торговое название: БЛАЗЕР, ГАЛАКСИ-ТОП.

Действующее вещество: ацифлуорфен.

5-(2-хлор-α,α,α-трифтор-*p*-толилокси)-2-нитробензойная кислота (IUPAC).



$C_{14}H_7ClF_3NO_5$ М. м. 361,7

Твердое вещество желто-коричневого цвета.

Температура плавления: 142—160 °С.

Давление паров при 20 °С – менее 0,01 мПа.

Растворимость в органических растворителях при 25 °С (г/кг): ацетон – 600; этанол – 500; дихлорметан – 50; ксилол, керосин – менее 10. Растворимость в воде при 23—25 °С – 120 мг/дм^3.

Ацифлуорфен стабилен в кислой и щелочной средах, при pH от 3 до 9 (40 °С). Разлагается при температуре выше 235 °С, а также под действием ультрафиолетового света, DT_{50}с. – 110 часов.

В состав препаративной формы входит в виде натриевой соли (ацифлуорфен-натрий).

Натрий 5-(2-хлор-α,α,α-трифтор-*p*-толилокси)-2-нитробензоат.

$C_{14}H_6ClF_3NNaO_5$ М. м. 383,6

Твердое вещество.

Температура плавления: 274—278 °С (с разложением).

Давление паров при 25 °С – менее 0,01 мПа.

Растворимость в органических растворителях при 25 °С (г/100 мл): метанол – 64,15; октанол – 5,37; гексан – менее 5×10^{-5}. Растворимость в воде при 25 °С (г/100 г) – 62,07. Стабилен более 2-х лет при 20—25 °С в водном растворе.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1 500 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – 3 680 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – 3 300 мг/м^3.

Гигиенические нормативы

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

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3.

Область применения препарата

Ацифлуорфен – послевсходовый гербицид сплошного действия из группы производных дифенилового эфира, рекомендуемый для подавления однолетних двудольных сорняков на посевах сои.

2. Методика измерения концентраций Ацифлуорфена в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении ацифлуорфена методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов после превращения кислоты в соответствующий метиловый эфир, высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором или тонкослойной хроматографии (ТСХ).

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, в т. ч бентазона.

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

Число параллельных определений	6
Предел обнаружения в хроматографируемом объеме	0,1 нг (измерение по п. 2.7.1, ГЖХ) 2 нг (измерение по п. 2.7.2, ВЭЖХ) 2 мкг (измерение по п. 2.7.3, ТСХ)
Предел обнаружения в воздухе	0,05 мг/м^3 при отборе 10 дм^3 воздуха (методы ГЖХ и ВЭЖХ) 0,027 мг/м^3 при отборе 75 дм^3 (метод ТСХ).
Диапазон определяемых концентраций	0,05—0,5 мг/м^3 (методы ГЖХ и ВЭЖХ), 0,027—0,4 мг/м^3 (метод ТСХ)
Среднее значение определения	97,30 % (ВЭЖХ), 91,37 (ГЖХ).
Стандартное отклонение (S)	5,69 % (ГЖХ), 3,77 % (ВЭЖХ).
Относительное стандартное отклонение (DS)	2,18 % (ГЖХ), 1,55 % (ВЭЖХ),
Доверительный интервал среднего:	± 5,60 (ГЖХ), ± 3,99 % (ВЭЖХ),
Суммарная погрешность измерения не превышает	18 % (ГЖХ), 13 % (ВЭЖХ) и 19,7 % (ТСХ).

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Ацифлуорфен с содержанием д. в. 99,9 %	
Азот, осч, из баллона	ГОСТ 9293—79
Ацетон, ч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода бидистиллированная или деионизованная	
н-гексан, хч	ТУ 6-09-4521—77
Индигокармин, чда	ТУ 6-09-07-545—75
Калия гидроксид 40 %-ный водный раствор, хч	ГОСТ 4328

Метиловый спирт, хч	ГОСТ 6995—77
Метиламин гидрохлорид, ч	ТУ 6-09-3755—74
Мочевина, чда	ГОСТ 6691—77
N-нитрозо-N-метилмочевина, ч	ТУ 6-09-11-982—77
Натрий азотисто-кислый, хч	ГОСТ 4197—74
Натрий серно-кислый безводный, хч	ГОСТ 1277—81
Натрий хлористый, ч	ГОСТ 4233—77
Ортофосфорная кислота, хч	ГОСТ 6552—80
Пластинки «Силуфол УФ-254», размером 20 × 20 см (Хемапол, Чехия)	
Серебро азотно-кислое, чда	ГОСТ 1277—81
Серная кислота концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Этиловый спирт	ГОСТ 5964—67
Эфир диэтиловый (для наркоза, Фармакопея СССР)	
Газхром Q с 5 % OV-210 (0,16—0,20 мм)	
Инертон N-AW-DMCS с 5 % E-301 (0,16—0,20 мм)	
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые этанолом	ТУ 6-09-2678—77
Стекловата	
Лед	

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф «Цвет» или аналогичный, снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (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 3 мм

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором фирмы Perkin-Elmer (США) или аналогичный

Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм

Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мкл	ТУ 2.833.105
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 мкл	
Аспирационное устройство типа ЭА-1 или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Баня водяная	ТУ 64-1-2850—76
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 34104—80Е
Лампа кварцевая	
Мешалка магнитная ММ-5 или аналогичная	ТУ 25-11.834—80
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
Хроматоскоп	
Вакуумный эксикатор	ГОСТ 9737—70
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80Е
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82Е
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Колба круглодонная на шлифе, вместимостью 1 л	ГОСТ 9737—70
Колбы мерные, вместимостью 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Колбы плоскодонные, вместимостью 50 и 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью 0,1; 1; 2; 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74Е
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336—82Е
Пульверизаторы стеклянные	ГОСТ 25336—82Е
Ректификационная стационарная установка РУТ	ТУ 25-11-1103—75
Стаканы химические, вместимостью 100 и 2 000 мл	ГОСТ 25336—82Е
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	

Фильтродержатели	
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737—70
Хроматографическая камера	ГОСТ 25336—82Е
Цилиндры мерные, вместимостью 10, 50 и 250 мл	ГОСТ 1770—74Е
Часовые стекла	

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 1—2 дм^3/мин аспирируют в течение 5 мин через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения 0,5 ОБУВ необходимо отобрать 5 дм^3 воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 10 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка органических растворителей

2.5.1.1. *Очистка ацетонитрила.* Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

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

2.5.1.3. *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. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины

В отсутствии коммерческого препарата нитрозометилмочевины осуществляют его синтез.

Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 л, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 мл воды и кипятят 3 ч с обратным холодильником на водяной бане. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры и добавляют в него 110 г нитрита натрия, охлаждают в бане со льдом, содержащим NaCl, до 0 °С и медленно при перемешивании вливают в смесь 600 г льда и 60 мл концентрированной серной кислоты, помещенную в стакан вместимостью 2 л, охлаждаемый снаружи смесью льда с поваренной солью. Выпавшие кристаллы нитрозометилмочевины немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отсасывают под вакуумом и промывают на фильтре ледяной водой.

Внимание! Нитрозометилмочевину хранят в темной склянке в холодильнике, так как под действием света и тепла она может взорваться.

2.5.3. Получение раствора диазометана

Диазометан взрывоопасен и очень ядовит. Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В коническую колбу на 100 мл вносят 20 мл 40 %-ного раствора КОН и 50 мл диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2—5 °С. В охлажденную смесь порциями при перемешивании на магнитной мешалке или путем встряхивания вносят 5 г нитрозометилмочевины. Реакционную смесь выдерживают на холоду 10 минут. Затем эфирный слой сливают в чистую коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 10—15 гранул КОН и колбу оставляют в бане со льдом на 2,5—3 часа для осушения раствора.

Раствор диазометана в эфире годен к употреблению при хранении в холодильнике в течение 1—2 суток. При хранении сосуды с диазометаном нельзя плотно закрывать!

2.5.4. Метод ГЖХ. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (5 % Е-301 на Инертоне N-AW-DMCS) 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 270 °С в течение 16—20 часов.

2.5.5. Метод ВЭЖХ

2.5.5.1. *Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ.* В мерную колбу вместимостью 1 000 мл помещают 340 мл бидистиллированной воды, 1 мл ортофосфорной кислоты, 100 мл метилового спирта и 560 мл ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.5.2. *Кондиционирование колонки.* Промывают колонку для ВЭЖХ смесью ацетонитрил–метанол–вода–ортофосфорная кислота (56 : 10 : 34 : 0,1, по объему) в течение 30—45 мин при скорости подачи растворителя 1 мл/мин до получения стабильной базовой линии.

2.5.6. Метод ТСХ

2.5.6.1. *Приготовление проявляющих реагентов.*

2.5.6.1.1. Проявляющий реагент № 1.

1 г азотнокислого серебра растворяют в этаноле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

2.5.6.1.2. Проявляющий реагент № 2.

0,1 г индигокармина растирают в ступке с 5 мл концентрированной серной кислоты, оставляют на ночь, затем доводят объем дистиллированной водой до 100 мл.

2.5.6.2. *Приготовление подвижной фазы для ТСХ.*

В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят 40 мл гексана, добавляют до метки ацетон, перемешивают. Смесь наливают в хроматографическую камеру слоем не более 6—8 мм за 30 мин до начала хроматографирования.

2.5.7. Приготовление основного стандартного раствора

Основной стандартный раствор ацифлуорфена с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,0100 г вещества в ацетоне (измерение по п. 2.7.1, ГЖХ или п. 2.7.3, ТСХ) или ацетонитриле (измерение по п. 2.7.2, ВЭЖХ) в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

2.5.8. Приготовление рабочих стандартных растворов

2.5.8.1. *Метод ГЖХ.* Для получения рабочих стандартных растворов отбирают в конический концентратор вместимостью 50 мл с помощью пипетки 1 мл стандартного раствора ацифлуорфена с концентраци-

ей 100 мкг/мл в ацетоне, растворитель отдувают потоком теплого воздуха и проводят метилирование как указано в разделе 2.6.2, растворяя метиловый эфир в 10 мл ацетона. Получают раствор с концентрацией 10 мкг/мл. Из него последовательным разбавлением ацетоном готовят растворы с концентрацией 1,0; 0,5; 0,3; 0,2 и 0,1 мкг/мл. Растворы хранятся в холодильнике в течение 20 дней.

2.5.8.1. *Метод ВЭЖХ.* Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 и 2,0 мкг/мл готовят путем последовательного разбавления раствора, содержащего 100 мкг/мл ацифлуорфена в ацетонитриле, подвижной фазой для ВЭЖХ. Растворы хранятся в холодильнике в течение 3 дней.

2.5.9. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 1 мкл (ГЖХ) или 20 мкл (ВЭЖХ) рабочих стандартных растворов ацифлуорфена с концентрацией 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 и 1,0 мкг/мл. При проведении измерений методом ВЭЖХ с детектированием на длине волны 290 нм используют рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 и 2,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты (ГЖХ) или площади (ВЭЖХ) хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график (А или Б) зависимости высоты или площади хроматографического пика (в мм или относительных единицах, соответственно) от концентрации ацифлуорфена в растворе (в мкг/мл).

2.6. Описание определения

2.6.1. Экстракция

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл этилового спирта (или 20 мл ацетона при анализе методом ТСХ), оставляют на 10 минут, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этилового спирта (или ацетона, метод ТСХ) объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 40—45 °С почти досуха, оставшийся раствор (~0,3 мл) анализируют методом ТСХ (п. 2.7.3) или отдувают потоком теплого воздуха досуха. Сухой остаток подвергают метилированию по п. 2.6.2 при проведении измерений ме-

тодом ГЖХ (п. 2.7.1) или растворяют в 5 мл подвижной фазы для ВЭЖХ (измерение по п. 2.7.2, ВЭЖХ), центрифугируют (фильтруют через слой стекловаты, помещенный в конусную химическую воронку) и хроматографируют.

2.6.2. Метилирование

К сухому остатку в концентраторе добавляют 1 мл ацетона, концентратор закрывают плотно пробкой и оставляют на 4—5 мин. Затем в колбу вносят 1 мл раствора диазометана в эфире и выдерживают 30 мин. Растворитель отдувают потоком прохладного воздуха, остаток растворяют в 5 мл ацетона и анализируют по п. 2.7.1.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.1. ГЖХ

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

2.7.1.1. *Колонка стеклянная длиной* 1 м, *внутренним диаметром* 3 мм, заполненная 5 % Е-301 на Инертоне N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм).

Рабочая шкала электрометра	$256 \cdot 10^{10}$ Ом
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч
Температура термостата колонки	200 °С
детектора	350 °С
испарителя	250 °С
Скорость газа-носителя (азота)	30 ± 2 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Время удерживания ацифлуорфена	3 мин 10 с
Линейный диапазон детектирования	0,1—1 нг

2.7.1.2. Альтернативная неподвижная фаза – 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	210 °С
детектора	350 °С
испарителя	250 °С
Скорость газа-носителя (азота)	30 ± 2 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Время удерживания ацифлуорфена	3 мин 30 с
Линейный диапазон детектирования	0,1—1 нг

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

2.7.2. ВЭЖХ

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором фирмы Perkin-Elmer (США)

Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм

Температура колонки	комнатная
Подвижная фаза	ацетонитрил–метанол–вода–ортофосфорная кислота (56 : 10 : 34 : 0,1, по объему)
Скорость потока элюента	1 мл/мин
Рабочая длина волны	236 (или 290) нм
Чувствительность	0,005 ед. абсорбции на шкалу
Объем вводимой пробы	20 мкл
Время удерживания ацифлуорфена	4,9—5,0 мин
Линейный диапазон детектирования	2—20 нг (при длине волны 236 нм), 4—40 нг (при длине волны 290 нм)

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 (или 2,0) мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

2.7.3. ТСХ

Остаток в колбе (~0,3 мл), полученный по п. 2.6.1, количественно с помощью капилляра или микропипетки наносят на хроматографическую пластинку «Силуфол УФ-254». Рядом наносят стандартные растворы в объеме, соответствующем содержанию ацифлуорфена от 2 до 20 мкг. Пластинку помещают в камеру для хроматографирования, содержащую смесь н-гексан–ацетон (3 : 2, по объему). После того, как фронт растворителя поднимется на 10 см, пластинку вынимают из камеры, отмечают линию фронта и оставляют на несколько минут под тягой для испарения растворителя. Затем пластинку рассматривают под хроматоскопом, фиксируют R_f зон локализации стандарта и пробы и визуально оценивают содержание пестицида в пробе по сравнению со стандартом. Предел обнаружения 0,5 мкг. Величина R_f ацифлуорфена 0,50. Далее пластинку опрыскивают проявляющим реагентом № 1 и облучают ультрафиолето-

вым светом. Ацифлуорфен проявляется в виде белых пятен на бежевом фоне. Для более четкого проявления пластинку опрыскивают проявляющим реагентом № 2. Ацифлуорфен проявляется в виде синих пятен на голубом фоне. Предел обнаружения 2 мкг.

Прямо пропорциональная зависимость площади пятна от концентрации наблюдается в пределах 2—30 мкг. При больших концентрациях анализируют аликвотную часть экстракта параллельной пробы.

2.8. Обработка результатов анализа

2.8.1. Метод ВЭЖХ и ГЖХ

Содержание ацифлуорфена рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = C\frac{W}{V}, \text{ где}$$

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

C – концентрация ацифлуорфена 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.

2.8.2. Метод ТСХ

Количественное определение проводят путем сравнения площади и интенсивности окраски пятен анализируемой пробы и серии стандартов.

Концентрацию ацифлуорфена расчитывают по формуле:

$$X = \frac{C\,S_{пр}\,V_2}{S_{ст}\,V_1\,V}, \text{ где}$$

C – содержание ацифлуорфена в пятне стандарта, мкг;

$S_{ст}$ –площадь пятна стандарта, мм^2;

$S_{пр}$ – площадь пятна пробы, мм^2;

V_1 – объем пробы, взятой для хроматографирования, мл;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

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

$$V_{20} = 0{,}386\frac{P}{273+T}\cdot ut, \text{ где}$$

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

Метод ТСХ:

Письменная М. В., Юркова З. Ф. (УкрНИИГИНТОКС, г. Киев).

Метод ГЖХ и ВЭЖХ:

Ракитский В. Н., член-кор. РАМН, проф., Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волчек С. И., Волкова В. Н. (ФНЦГ 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