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 Трифлусульфурон-метила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1145—03

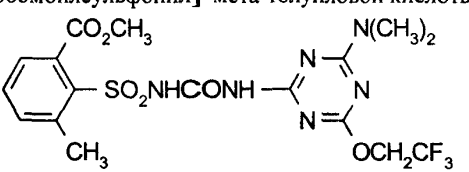
1. Вводная часть

Фирма производитель: Дюпон де Немур (Швейцария).

Торговое название: КАРИБУ.

Действующее вещество: трифлусульфурон-метил.

Метиловый эфир 2-[4-диметиламино-6-(2,2,2-трифторэтокси)-1,3,5-триазин-2-илкарбомоилсульфонил]-мета-толуиловой кислоты (ИЮПАК).



$C_{17}H_{19}F_3N_6O_6S$ М. м. 492,4

Бесцветное кристаллическое вещество.

Температура плавления: 150—154 °С.

Давление паров при 25 °С: менее 1×10^{-2} mPa.

Растворимость в органических растворителях (г/л при 20 °С): ацетон – 120, ацетонитрил – 80, гексан – менее 0,0016, дихлорметан – 580, метанол – 7, толуол – 2, хлороформ – 160, этилацетат – 27.

Растворимость в воде зависит от кислотности среды и составляет при pH 3 – 1,0; pH 5 – 2,7; pH 7 – 110; pH 9 – 11 000 мг/л.

Трифлусульфурон-метил стабилен в виде сухой пленки на стекле и относительно устойчив в растворах ацетона, ацетонитрила, дихлорметана и этилацетата. В водных растворах стабилен при pH больше 7 и быстро гидролизуется при pH менее 4.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичност (LD_{50}) для кроликов – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 5,1 мг/л воздуха.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3, в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3.

Область применения препарата

Трифлусульфурон-метил – новый послевсходовый гербицид из группы сульфонилмочевин, эффективный в борьбе с двудольными сорняками на плантациях сахарной свеклы.

2. Методика измерения концентраций Трифлусульфурон-метила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении Трифлусульфурон-метила с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

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 при возделывании сахарной свеклы.

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

Число параллельных определений – 6

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 10 нг (измерение по п. 2.7.1); 2,5 нг (измерение по п. 2.7.2)

Предел обнаружения в воздухе – 0,08 мг/м^3 (при отборе 25 л воздуха)
Диапазон определяемых концентраций – 0,08—1,6 мг/м^3
Среднее значение определения – 95,4 %
Стандартное отклонение (S) – 5,69 %
Относительное стандартное отклонение (DS) – 2,32 %
Доверительный интервал среднего – 5,96 %
Суммарная погрешность измерения не превышает 25 %

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Трифлусульфурон-метил с содержанием д. в. 98,8 %, (Дюпон де Немур, Швейцария)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил, для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326—76
Вода бидистиллированная или деионизованная	
Кислота ортофосфорная, хч и 0,2 %, по объему, водный раствор	ГОСТ 6552—80
Спирт метиловый	ГОСТ 6995—77
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетоном	ТУ 6-09-2678—77

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором фирмы Perkin-Elmer (США) или аналогичный	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа	
Жидкостный хоматограф Милихром с ультрафиолетовым детектором	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, заполненная Сепароном С18, зернением 5 мкм	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 34104—80Е
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75

Аспирационное устройство типа ЭА-1 или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Колбы мерные, вместимостью 100 и 1 000 мл	ГОСТ 177—74Е
Цилиндры мерные, вместимостью 10, 50, 500 мл	ГОСТ 1770—74Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 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 л/мин аспирируют в течение 5 мин через фильтр «синяя лента».

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике при 4—6 °С в течение 10 дней, в морозильной камере при 12—18 °С в течение месяца.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Отмеряют 500 мл ацетонитрила, 100 мл метанола, переносят в колбу на 1 000 мл, добавляют 400 мл воды и 0,8 мл ортофосфорной кислоты, перемешивают и дегазируют.

2.5.2. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ смесью ацетонитрил-метанол-вода, содержащей 0,2 % об. ортофосфорной кислоты, (50 : 10 : 40, по объему) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 100 мкл/мин (измерение по п. 2.7.1) или 1 мл/мин (измерение по п. 2.7.2).

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор трифлусульфурон-метила с содержанием 1 мг/мл готовят растворением 0,1 г вещества в ацетонитриле мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике в течение месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 2,0; 5,0; 10,0; 20 и 30,0 мкг/мл (измерение по п. 2.7.1) готовят из основного стандартного раствора трифлусульфурон-метила соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 2.5.1).

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,125; 0,25; 0,5, 0,75 и 1,25 мкг/мл (измерение по п. 2.7.2) готовят из основного стандартного раствора трифлусульфурон-метила соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 2.5.1).

Рабочие растворы сразу после приготовления помещаются на холод, где хранятся не более 12 часов.

2.5.4. Построение градуировочного графика

2.5.4.1. Градуировочный график А (измерение по п. 2.7.1).

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 5 мкл рабочего стандартного раствора трифлусульфурон-метила с концентрацией 2,0; 3,0; 5,0; 10,0; 20,0 и 30,0 мкг/мл.

2.5.4.2. Градуировочный график В (измерение по п. 2.7.2).

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 20 мкл рабочего стандартного раствора трифлусульфурон-метила с концентрацией 0,125; 0,25; 0,5; 0,75 и 1,25 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график (А или В) зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации трифлусульфурон-метила в растворе в мкг/мл.

2.6. Описание измерения

2.6.1. Измерение по п. 2.7.1

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 ацетона объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 1 мл подвижной фазы для ВЭЖХ и немедленно хроматографруют или помещают в холодильник. Подготовленные для хроматографирования пробы можно хранить на холоду не более 12 часов.

2.6.2. Измерение по п. 2.7.2

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл подвижной фазы для ВЭЖХ, оставляют на 5—7 минут, периодически перемешивая. Раствор сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой, в мерный цилиндр вместимостью 20—25 мл. Фильтр обрабатывают новой порцией подвижной фазы для ВЭЖХ объемом 5 мл. Доводят объем объединенного экстракта до 15 мл, фильтруют и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.1. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Милихром (Россия)

Колонка стальная длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, заполненная Сепароном С18, зернением 5 мкм

Температура колонки	комнатная
Подвижная фаза	ацетонитрил–метанол – 0,2 %, по объему ортофосфорная кислота (50 : 10 : 40, по объему)
Скорость потока элюента	100 мкл/мин
Рабочая длина волны	230 нм
Чувствительность	0,4 ед. абсорбции на шкалу
Объем вводимой пробы	5 мкл
Время выхода трифлусульфурон-метила	около 5 мин
Линейный диапазон детектирования	10—150 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 30 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

2.7.2. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Perkin-Elmer (США)

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза ацетонитрил–метанол– 0,2 %,

	по объему, ортофосфорная ки
	лота (50 10 : 40, по объему
Скорость потока элюента	1 мл/мин
Рабочая длина волны	230 нм
Чувствительность	0,01 ед. абсорбции на шкалу
Объем вводимой пробы	20 мкл

Время выхода трифлусульфурон-метила около 12 мин

Линейный диапазон детектирования 2,5—25 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,25 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание трифлусульфурон-метила рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = C\frac{W}{V}, \text{ где}$$

X – содержание трифлусульфурон-метила в пробе воздуха, мг/м^3;

C – концентрация трифлусульфурон-метила в хроматографируемом растворе, найденная по калибровочному 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.

$$V = 0{,}383\frac{P}{273+T}ut, \text{ где}$$

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 трифлусульфурон-метила следует соблюдать все необходимые требования безопасности при работе в химических лабораториях в соответствии с «Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемиологического 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. – 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