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 этилгексилового эфира 2,4-Д в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1134—02

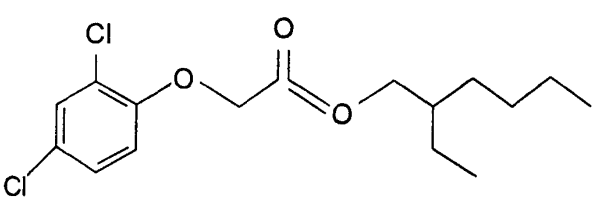
1. Вводная часть

Фирма производитель: ДауАгросайенсис.

Торговое название: Эстерон.

Название действующего вещества по ИСО: 2-этилгексиловый эфир 2,4-Д.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2-этилгексиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.



$C_{16}H_{22}Cl_2O_3$ М. м. 333,3

Химически чистый 2-этилгексиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты представляет собой бесцветную вязкую жидкость.

Температура кипения – свыше 300 °С.

Растворимость: хорошо растворим в большинстве органических растворителей, растворимость в воде менее 0,1 мг/л.

2-этилгексиловый эфир 2,4-Д нестабилен в водных растворах и быстро гидролизуется до кислоты.

Токсикологическая характеристика 2-этилгексилового эфира 2,4-Д соответствует характеристике самой кислоты.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля и паров.

В РФ установлены следующие гигиенические нормативы:

ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м^3 (малолетучие эфиры 2,4-Д);

ПДК в атмосферном воздухе – 0,001 мг/м^3.

Область применения

2-этилгексиловый эфир 2,4-Д – селективный гербицид системного действия из группы арилоксиалкановых кислот, эффективно подавляет развитие двудольных сорняков в посевах зерновых колосовых культур.

2. Методика измерения концентраций 2-этилгексилового эфира 2,4-Д в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на определении вещества с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов на неподвижной фазе SE-30 или OV-17.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием на бумажные фильтры из пенополиуретана. Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

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

Число параллельных определений – 6.

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 0,1 нг.

Предел обнаружения в пробе – 0,005 мг/м^3 (при отборе 20 дм^3 воздуха).

Диапазон определяемых концентраций – 0,005—0,1 мг/м^3.

Среднее значение определения – 93,23 %.

Стандартное отклонение (S) – 2,66 %.

Относительное стандартное отклонение (DS) – 1,08 %.

Доверительный интервал среднего – 2,78 %.

Суммарная погрешность измерения не превышает 19 %.

2.1.3. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии других пестицидов.

2.2. Реактивы, материалы, приборы и оборудование

2.2.1. Реактивы и материалы

2-этилгексиловый эфир 2,4-Д, аналитический стандарт фирмы ДауАгросайенсис с содержанием д. в. 99,6 %	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
н-Гексан, ч	ТУ 6-09-375—78
Насадка для колонки: Инертон М-А\У-ОМС8 (0,16—0,20 мм) с 5 % SE-30	
Насадка для колонки: Хроматон-М-супер с 5 % ОУ-17 (0,20—0,25 мм)	
Пенополиуретан пористый, ППУ, промытый ацетоном	ТУ 2254-153-04691277—95

2.2.2. Приборы и оборудование

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
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 2533—82Е
Газовый хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов серии «Цвет-500» с пределом детектирования по линдану не выше 4×10^{-14} г/см^3 или другой аналогичного типа	
Груша резиновая	
Колбы мерные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 1770—74
Колонка хроматографическая, стеклянная, длиной 2 или 1 м, внутренним диаметром 3 мм	
Концентраторы грушевидные (конические) НШ29 КГУ-100—14,19, ТС, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72

Микрошприц емкостью 10 мкл, МШ-10Ф	ТУ 64-1—2850
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Пипетки мерные на 1,0; 5,0 и 10,0 мл	ГОСТ 20292—74
Прибор для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25—11—917—76
Стеклянные палочки	
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1°С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Цилиндры мерные на 10 мл	ГОСТ 1770—74Е
Фильтродержатели, диаметром 50 мм	

2.3. Подготовка к определению

2.3.1. Подготовка и кондиционирование колонки для газожидкостной хроматографии

Готовую насадку (3 % 5Е-30 на Инертоне N-AW-DMCS) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250 °С в течение 8—10 ч.

2.3.2. Приготовление стандартных растворов

Взвешивают 100 мг 2-этилгексилового эфира 2,4-Д в мерной колбе на 100 мл, растворяют навеску в гексане и доводят объем до метки гексаном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/мл). Раствор хранится в холодильнике при 4—6 °С в течение 6 месяцев.

Методом последовательного разбавления гексаном готовят стандартные растворы 2-этилгексилового эфира 2,4-Д с концентрацией 1,0; 0,5; 0,3; 0,1 и 0,05 мкг/мл для построения калибровочного графика. Рабочие растворы хранят в холодильнике при 4—6 °С не более 10 дней.

2.3.3. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 2 мкл рабочего стандартного раствора 2-этилгексилового эфира 2,4-Д с концентрацией 0,05; 0,1; 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 калибровочный график зависимости высоты хроматографического пика, мм, от концентрации 2-этилгексилового эфира 2,4-Д в растворе, мкг/мл.

2.4. Отбор проб

2.4.1. Подготовка к отбору проб

2.4.1.1. Подготовка растворителей. Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. 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, после чего его сушат над гидроксидом натрия и перегоняют.

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 л ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

2.4.2.2. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха. Из пенополиурената, предварительно промытого ацетоном, вырезают фильтры диаметром 50 мм, толщиной 2,5—3 мм.

2.4.2. 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».

Воздух со скоростью 2 л/мин пропускают через фильтр из пенополиуретана, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне 0,005 мг/м^3 следует отобрать 20 л воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, помещенные в герметически закрываемые склянки, можно хранить в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 5 дней.

2.5. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл смеси гексан–ацетон (9 : 1), оставляют на 7—10 мин, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями смеси гексан–ацетон объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 2 мл гексана и хроматографируют.

2.6. Условия хроматографирования и обработка результатов

2.6.1. Условия хроматографирования градуировочных и анализируемых растворов

Хроматограф «Цвет-550» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с пределом детектирования по линдану не выше 4×10^{-14} г/см^3.

Показания электрометра 64×10^{10} Ом.

Скорость движения ленты самописца – 240 мм/ч.

Колонка стеклянная, 1 000 × 3 мм; неподвижная фаза – 5 % SE-30 на Инертоне N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм).

Температура испарителя – 270 °С, термостата колонки – 200 °С, детектора – 350 °С.

Газовый режим (азот) – 25 мл/мин.

Объем вводимой пробы – 2 мкл.

Время удерживания 2-этилгексилового эфира 2,4-Д – 2 мин 25 с.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—2 нг.

Альтернативная фаза: Хроматон-N-супер с 5 % OV-17 (0,20—0,25 мм), колонка стеклянная, 2 000 × 3 мм.

Показания электрометра 64×10^{10} Ом.

Скорость движения ленты самописца – 240 мм/ч.

Температура испарителя – 280 °С, термостата колонки – 240 °С, детектора – 340 °С.

Газовый режим (азот) – 30 мл/мин.

Объем вводимой пробы – 2 мкл.

Время удерживания 2-этилгексилового эфира 2,4-Д – 1 мин 04 с.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—2 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят 3 раза и вычисляют среднюю высоту пика. Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1 мкг/мл, разбавляют гексаном.

2.6.2. Обработка результатов анализа

Содержание 2-этилгексилового эфира 2,4-Д рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{C \cdot W}{V}, \text{ где}$$

X – содержание 2-этилгексилового эфира 2,4-Д в пробе воздуха, мг/м^3;

C – концентрация 2-этилгексилового эфира 2,4-Д 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), $дм^3$.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами.

4. Разработчики

Калинин В. А., проф., к. с-х. н.; Довгилевич Е. В., к. биол. н.; Калинина Т. С., к. с-х. н.; Довгилевич А. В., к. хим. н.; Устименко Н. В., к. биол. н.; Орехов Д. А.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева. 127550, Москва, Тимирязевский пр., 2, кафедра химических средств защиты растений.

Телефон: 976-43-26.

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