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 Ципродинила в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1025—01

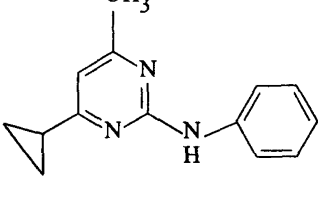
1. Вводная часть

Фирма производитель: Новартис (Швейцария).

Торговое название: Хорус.

Название действующего вещества по ИСО: Ципродинил.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 4-циклопропил-6-метил- N-фенил-пиримидин-2-амин.



$C_{14}H_{15}N_3$ М. м. 225,3

Химически чистый Ципродинил представляет собой кремовое кристаллическое вещество с запахом.

Температура плавления – 75,9 °С.

Давление паров при 25 °С $5{,}1 \times 10^{-4}$ Па (модификация А) и $4{,}71 \times 10^{-4}$ Па (модификация Б).

Растворимость в органических растворителях (25 °С, г/л растворителя): ацетон – 610, этанол – 160, н-гексан – 30, толуол – 460, р-октанол – 160.

Растворимость в воде (мг/л) – 20 (pH 5,5), 13 (pH 7,0), 15 (pH 9,0).

Коэффициент перераспределения октанол/вода K_{ow} lgP = 3,9 (pH 5,0), 4,0 (pH 7,0), 4,0 (pH 9,0) при 25 °С.

Величина pK 4,44.

Ципродинил устойчив к гидролизу (период полуразложения больше 1 года при pH 4—9). Фотолитически быстро разрушается в воде ($ДТ_{50}$ 0,4—13,5 дней).

Ципродинил является среднестойким соединением, с периодом полуразложения в почве 20—60 дней. В растениях метаболизируется посредством гидроксилирования 6-метильной группы, а также пиримидинового и фенильного ядра.

Краткая токсикологическая характеристика

Ципродинил относится к малотоксичным соединениям по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг) и умеренно опасным по ингаляционной ($ЛК_{50}$ (4 ч) более 1 200 мг/м^3) токсичности.

Не оказывает раздражающего действия на кожу и глаза кроликов.

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,8, в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3.

Область применения препарата

Ципродинил – системный фунгицид, хорошо проникающий в растение через листья и передвигающийся преимущественно по ксилеме. Эффективно подавляет рост мицелия различных патогенов, в т. ч. устойчивых к фунгицидам из групп триазолов, имидазолов и др. В рекомендуемых дозах не оказывает отрицательного действия на растения.

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

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении Ципродинила методом газожидкостной хроматографии с термоионным детектором на азот.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием на последовательно соединенные бумажные фильтры «синяя лента» и трубки силикагелем.

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 яблок и винограда (хлор- и фосфорорганические пестициды, сим-триазины, пиретроиды, триазолы и дитиокарбаматы).

2.1.3. Метрологическая характеристика метода (P = 0,96)

Число параллельных определений – 6.
Предел обнаружения в хроматографическом объеме – 0,6 нг.
Предел обнаружения в пробе – 0,05 мг/м^3 (при отборе 20 л воздуха).
Диапазон определяемых концентраций – 0,05—0,75 мг/м^3.
Среднее значение определения – 91,8 %.
Стандартное отклонение (S) – 2,63 %.
Относительное стандартное отклонение (DS) – 1,07 %.
Доверительный интервал среднего – 2,75 %.
Суммарная погрешность измерения ± 19 %.

2.2. Реактивы, растворы, материалы и оборудование

2.2.1. Реактивы, материалы и растворы

Ципродинил с содержанием д. в. 98,9 %, фирма Новартис	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Водород газообразный из баллона	ГОСТ 3022—80
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
Кальция хлорид	ГОСТ 4161—77
Силикагель марки АСК, Е, зернением 0,5—1,0 мм, предварительно промытый хлороводородной кислотой, разбавленной водой 1 : 1, затем водой до отрицательной реакции промывных вод на ионы хлора (при добавлении раствора азотно-кислого серебра), высушенный в сушильном шкафу и прокаленный в муфельной печи при 200 °С в течение 4 ч	ГОСТ 3956—76

Кислота хлороводородная, хч, разбавленная водой по объему	ГОСТ 3118—77
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
Серебро азотно-кислое, хч 1 %-ный водный раствор	ГОСТ 1277—75
Насадки для хроматографических колонок готовые: 3 % OV (0,16—0,20 мм) на Инертоне-супер, Хемапол, Чехия 5 % SE-30 (0,16—0,20 мм) на Хроматоне N-AW, Хемапол, Чехия.	
Бумажные фильтры «синяя лента», предварительно промытые этанолом	ТУ 6-09-1705—77
Стекловата	

2.2.2. Приборы и оборудование

Аппарат для встряхивания АВУ-6С или аналогичный	ТУ 64-1-2451—78
Газовый хроматограф «Цвет» или аналогичный, снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле 1,5 х 10^{-12} г/см^3 или другой с аналогичными или улучшенными характеристиками	
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 или 3 м, внутренним диаметром 2—3 мм	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 34104—80Е
Воронки химические конические, диаметром 34—37 мм	ГОСТ 25336—82Е
Аспирационное устройство	ТУ 64-1862—77
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1°С, пределы измерения 0—55 °С,	ГОСТ 215—73Е

Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 50 и 100 мл	ГОСТ 10394—72
Колбы мерные, вместимостью 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Эксикатор вакуумный	ГОСТ 25336—82Е
Шкаф сушильный	
Печь муфельная	
Цилиндры мерные, вместимостью 10 мл	ГОСТ 1770—74Е
Стаканы химические, вместимостью 50 мл	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью 0,1, 1, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74Е
Пробирки с пришлифованными пробками, вместимостью 10 мл	ГОСТ 1770—74Е
Стеклянные U-образные трубки, высотой 10—11 см, внутренним диаметром 4 мм	
Воронки химические конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82Е
Фильтродержатель	
Сито с диаметром отверстий 0,5—1,0 мм	
Стеклянные палочки	

2.4. Отбор проб

2.4.1. Подготовка к отбору проб

Конец стеклянной U-образной трубки уплотняют тампоном из стекловаты, через другой конец трубки с помощью воронки заполняют 1,5 $см^3$ силикагеля и ее второй конец также уплотняют тампоном из стекловаты. Перед отбором проб заполненные трубки активируют путем нагревания в муфельной печи до 150—200 °С и выдерживания при этой температуре в течение 40—50 мин. Активированные трубки, закрытые заглушками, можно хранить в эксикаторе под вакуумом не более 10 суток.

2.4.2. Отбор проб

Анализируемый воздух со скоростью 2 л/мин аспирируют через последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель, и трубку с силикагелем.

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике при температуре 4 °С не более 5 дней, при температуре – 20 °С – 1 месяц.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (3 % OV-17 на Инертоне-супер) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 270 °С в течение 10—12 ч.

2.5.2. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор Ципродинила с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г вещества в ацетоне в мерной колбе на 100 мл. Раствор может храниться в холодильнике не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением ацетоном.

Растворы могут храниться в холодильнике в течение 10 дней.

2.5.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в испаритель хроматографа вводят по 3 мкл рабочего стандартного раствора Ципродинила с концентрацией 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят средние значения высот хроматографических пиков для каждой концентрации.

Строят градуировочный график зависимости высоты хроматографического пика, мм, от концентрации Ципродинила в растворе, мкг/мл.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан емкостью 50 мл, заливают 10 мл этанола и оставляют на 10 мин, периодически перемешивая. Растворитель сливают через воронку в грушевидную колбу, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр затем обрабатывают новой порцией этанола объемом 4—5 мл.

Силикагель из трубки переносят в пробирку емкостью 10 мл, заливают 3 мл этанола, закрывают пробкой и встряхивают 1,5—2 мин. Растворитель также сливают в грушевидную колбу. Операцию повторяют дважды.

Объединенный экстракт упаривают 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 3 мкл полученного раствора анализируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования градуировочных и анализируемых растворов

2.7.1. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Цвет-570» с ТИД.

Неподвижная фаза – 3 % OV-17 на Инертоне-супер (0,16—0,20 мм).

Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм.

Рабочая шкала электрометра 32 × 10^{10} Ом.

Скорость движения ленты самописца 200 мм/ч.

Температура испарителя – 290 °С, термостата колонки 220 °С, детектора – 340 °С, переходной камеры – 364 °С.

Газовый режим: азот – 35, водород – 15, воздух – 180—200 мл/мин.

Абсолютное время удерживания – 3 мин.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,6—9,0 нг.

Объем вводимой пробы – 3 мкл.

2.7.2. Альтернативные условия хроматографирования

Альтернативная фаза: 5 % SE-30 на Хроматоне N-AW(0,16—0,20 мм), длина колонки 3 м, внутренний диаметр 3 мм.

Температура термостата колонки – 250 °С, детектора – 340 °С, испарителя – 290 °С.

Газовый режим: азот – 30, водород – 13, воздух – 140 мл/мин.

Абсолютное время удерживания – 1 мин 07 с.

Рабочая шкала электрометра 32 × 10.

Скорость движения ленты самописца 200 мм/ч.

Линейный диапазон детектирования 1,5—15 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в испаритель хроматографа 2—3 раза и вычисляют среднюю высоту пика. Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 3,0 мкг/мл разбавляют ацетоном.

2.8. Обработка результатов анализов

Концентрацию Ципродинила в воздухе рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$C = \frac{H_1 \cdot A \cdot V_1}{H_0 \cdot V_2 \cdot 100}, \text{ где}$$

C – концентрация Ципродинила в воздухе, мг/м^3;

H_1 – высота (площадь) пика образца, мм;

H_0 – высота (площадь) пика стандарта, мм;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V_1 – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования (мл);

V_2 – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), л.

3. Требования техники безопасности

Помещение, в котором проводится определение Ципродинила, обязательно должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

Работу с образцами, стандартами и растворителями следует проводить в вытяжном шкафу с использованием индивидуальных средств защиты.

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

4. Разработчики

Калинин В. А., профессор, к. с-х. н., Довгилевич Е. В., к. биол. н., Калинина Т. С., к. с-х. н., Довгилевич А. В., к. хим. н.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева. 127550, Москва, Тимирязевский пр., 2, кафедра химических средств защиты растений. Телефон: 976—02—20. Факс: 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