

Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ
КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ,
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ
И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2076—4.1.2088—06

Издание официальное

Москва, 2009

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ
КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ,
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ
И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2076—4.1.2088—06

Издание официальное

ББК 51.21

О37

О37 **Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.**—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 188с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16

Тираж 100 экз.

Печ. л. 11,75

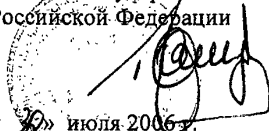
Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Методические указания по определению остаточных количеств глифосинат аммония и его метаболита в зерне гороха газохроматографическим методом. МУК 4.1.2076-06.....	4
2. Методические указания по измерению концентраций дикамбы в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2077-06.....	22
3. Методические указания по определению остаточных количеств квинклорака в зерне риса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2078-06.....	35
4. Методические указания по определению остаточных количеств квинклорака в зерне риса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2079-06.....	49
5. Методические указания по определению остаточных количеств лиофсурона в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2080-06.....	62
6. Методические указания по определению остаточных количеств метамитрона в воде, почве, ботве и корнеплодах сахарной, столовой и кормовой свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2081-06.....	72
7. Методические указания по определению остаточных количеств Трибенурон-метила в семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2082-06.....	87
8. Методические указания по определению остаточных количеств тиаметоксама в семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2083-06.....	106
9. Методические указания по определению остаточных количеств тебуконазола в семенах, масле и зеленой массе рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2084-06.....	120
10. Методические указания по измерению концентраций тринексапак-этила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2085-06.....	132
11. Методические указания по определению остаточных количеств тринексапак-этила и его основного метаболита тринексапаку-кислоты в воде, тринексапак-этила по метаболиту тринексапаку-кислоте в почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2086-06.....	142
12. Методические указания по определению остаточных количеств Альфа-циперметрина в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2087-06.....	162
13. Методические указания по измерению концентраций эсфенвалерата в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2088-06.....	176

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты
прав потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации



Г.Г. Онищенко

« 9 » июля 2006 г.

Дата введения — с 1 сентября 2006 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций эсфенвалерата в атмосферном воздухе
населенных мест методом газожидкостной хроматографии

МУК 4.1. ²⁰⁸⁸-06

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа атмосферного воздуха методом газожидкостной хроматографии для определения в нём массовой концентрации эсфенвалерата в диапазоне 0,0002 – 0,002 мг/м³.

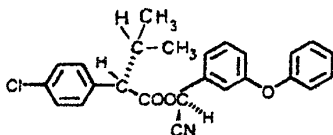
Эсфенвалерат – действующее вещество препаратов суми-альфа, сумидан, кварк-СФ и др.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (S)-циано-(3-феноксифенил) метил-(S)-2-(4-хлорфенил)-3-метилбутаноат.

Фирма – производитель: «Янгсу» институт оф Экономос, Китай.

Торговое название: суми-альфа, кварк-СФ

Структурная формула



Эмпирическая формула: C₂₂H₂₂ClNO₃

Молекулярная масса: 419,9

В чистом виде эсфенвалерат – вязкая желтоватая жидкость с $T_{\text{кип.}} 150 \div 167^\circ\text{C}$. Давление паров при 25°C $2 \cdot 10^{-7}$ Па ($1,5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.)

Растворимость в воде при 25°C $9,002$ мг/дм³. Растворим в ацетоне, хлороформе, ксилоле.

$\text{Log } K_{\text{ow}}$ 6.22; $\text{p}K'_a$ – не ионизируется.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Относится к высокотоксичным препаратам. LD_{50} для крыс 75 мг/кг.

LD_{50} дермальная >2000 мг/кг.

Область применения препарата

Эсфенвалерат контактный инсектицид широкого спектра действия. из группы пиретроидных соединений. Применяется для борьбы с комплексом вредителей – насекомых на картофеле, овощах, виноградной лозе, фруктовых деревьях. Обладает поражающим, репеллентным, парализующим и антифидантным действием.

ОБУВ эсфенвалерата в атмосферном воздухе населённых мест $0,0004$ мг/м³.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей $\pm 25\%$, при доверительной вероятности $0,95$.

2. Метод измерения

Метод основан на отборе проб воздуха с концентрированием на фильтре АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20 помещённом на фильтродержателе, экстракции анализируемого вещества с фильтра гексаном и последующем газохроматографическом определении на хроматографе с детектором по «захвату электронов».

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – $0,2$ нг.

Нижний предел измерения в воздухе $0,0002$ мг/м³.

В предлагаемых условиях измерению не мешают компоненты, входящие в состав препаратов на основе эсфенвалерата, а также хлорорганические пестициды.

Идентификацию анализируемого вещества проводят по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки по градуировочному графику.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газожидкостной хроматограф "Цвет 500 М" с детектором «по захвату электронов»

Весы аналитические ВЛА-200 ГОСТ 24104-2001

Микрошприцы на 10 мкл ТУ 2.833.105

Линейка измерительная с ценой деления 1 мм или интегратор ГОСТ 17435-72

Аспирационное устройство с ротаметром для измерения расхода воздуха ТУ 64-1-1081-73

Мерные колбы вместимостью 100 см³ ГОСТ 1770-74

Концентраторы грушевидные, вместимостью 50 см³ ГОСТ 10394-75

Пробирки градуированные с пробками на шлифах вместимостью 5 см³ ГОСТ 1770-74

Пипетки градуированные на 1 и 5 см³ ГОСТ 20292-74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Вспомогательные устройства, материалы

Хроматографические колонки длиной 100 см, внутренним диаметром 3 мм

Аэрозольные фильтры АФА-ВП-20 или АФА-ХА-20

Фильтродержатель

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-76

Стеклянные палочки	
Резиновая груша	
Стаканы химические, вместимостью 50,	ГОСТ 25336-72
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 50 и 100 см ³	ГОСТ 10394-72
Воронки конусные диаметром 30-37	ГОСТ 25336-82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 см ³	ГОСТ-10394-82
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 10394-82
Делительные воронки на 1 дм ³	ГОСТ 25336-82
Шкаф сушильный	ТУ 64-1-1411-76
Баня водяная	ТУ 64-1-2850-76
Насос водоструйный	ГОСТ 10696-72

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

3.3. Реактивы

Эсфенвалерат, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,7 % (ВНИИХСЗР, Россия) или образец эсфенвалерата с установленным содержанием основного вещества не менее 95%

Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-3375-78
Кислота серная х.ч. конц. и 10%-ный раствор	ГОСТ 4204-77.
Калий марганцовокислый, ч.д.а.	ГОСТ 20490-75
Натрия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4328-77
Натрия сульфат, безводный, х.ч.	ГОСТ 4166-76
Азот особой чистоты из баллона с редуктором	ГОСТ 9293-74
Хроматон N-AW-DMCS (0,16±0,20 мм) с 2% OV-17	
Хроматон N-AW-DMCS (0,16±0,20 мм) с 5% SE-30	

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

4. Требования безопасности

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе. К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm 5)^\circ\text{C}$ и относительной влажности не более 80%.

Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей, подготовка хроматографической колонки, приготовление стандартных растворов, приготовление градуировочных растворов и построение градуировочного графика.

7.1. Очистка гексана

Гексан встряхивают в течение 20-30 мин с тремя порциями с концентрированной серной кислоты, взятой для каждой обработки в количестве 10% по объему. Встряхивание с серной кислотой следует производить на механической качалке в склянке с притертой пробкой, привязав хорошо пробку и завернув склянку в полотенце. После встряхивания с каждой порцией кислоты смеси дают отстояться, после чего отделяют нижний кислотный слой. Затем энергично встряхивают (в делительной воронке) с несколькими порциями концентрированного раствора перманганата калия в 10%-ой серной кислоте, пока цвет раствора не перестанет изменяться. Очищенный гексан промывают водой, 10%-ным раствором едкого натра, снова водой, высушивают безводным сульфатом натрия и перегоняют.

7.2. Подготовка газохроматографической колонки

Для газохроматографического анализа используют готовый товарный носитель хроматон N-AW-DMCS (0,16±0,20 мм) с 2% OV-17 или хроматон N-AW-DMCS (0,16±0,20 мм) с 5% SE-30. Хроматографическую колонку заполняют насадкой с подсоединением слабого вакуума. Достаточная плотность набивки обеспечивается равномерной загрузкой и непрерывным постукиванием по колонке. Колонку кондиционируют при скорости азота 80 мл/мин в режиме программирования температуры от 50 до 300°C со скоростью нагрева 2°C/мин, а затем в изотермическом режиме при температуре 300°C в течение 6÷8 час без подсоединения колонки к детектору.

Общую подготовку прибора к работе проводят согласно инструкции.

7.3. Приготовление стандартных растворов

Взвешивают 10 мг аналитического стандарта эсфенвалерата в мерной колбе вместимостью 100 см³, растворяют в гексане и доводят до метки тем же растворителем (стандартный раствор 1). Стандартный раствор 1 содержит эсфенвалерата 100 мкг/мл. Переносят пипеткой 1 см³ раствора 1 в мерную колбу вме-

стимостью 100 см³ и доводят объем до метки гексаном (стандартный раствор 2). Стандартный раствор 2 содержит эсфенвалерата 1 мкг/см³. Стандартные растворы эсфенвалерата стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.4. Подготовка градуировочных растворов и построение градуировочного графика

7.4.1 Подготовка градуировочных растворов шкалы стандартов

Градуировочные растворы шкалы стандартов готовят в градуированных пробирках вместимостью 5 см³ с пробками на шлифах.

В пробирки градуированной пипеткой на 5 см³ последовательно вносят 0,5; 1,0; 2,5 и 4,0 см³ стандартного раствора 2, что соответствует 0,5; 1,0; 2,5 и 4,0 мкг и доводят до 5 см³ гексаном. Пробирки закрывают пробками на шлифе и их содержимое аккуратно перемешивают. Полученные растворы содержат 0,1; 0,20; 0,4 и 0,8 мкг/см³.

Градуировочные растворы стабильны при комнатной температуре в течение двух дней.

7.4.2. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в хроматограф вводят последовательно в трёх повторностях по 2 мкл градуировочных растворов каждой концентрации и стандартного раствора 2, что соответствует 0,2; 0,4; 1,0; 1,8 и 2,0 нг. Измеряют, высоту пиков для каждой концентрации и строят график зависимости высоты пика в мм от концентрации эсфенвалерата в нг.

Проверку градуировочного графика проводят ежемесячно путём введения в хроматограф по 2 мкл свежеприготовленных градуировочных растворов с концентрацией 0,1; 0,5 и 2,0 мкг/мл в 3-х повторностях каждая. При необходимости строят новый градуировочный график.

7.5 Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02-81 ОПА «Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест».

Воздух с объемным расходом 20 дм³/мин аспирируют через фильтр АФА-ВП-20 или АФА-ХА-20, помещенный в фильтродержатель. Для измерения 0,5 ПДК следует отобрать 500 дм³ воздуха.

Отобранные пробы, помещенные в полиэтиленовые пакеты, хранят в холодильной камере при температуре 4°С не более 5 дней.

7.7. Условия хроматографирования

Газожидкостной хроматограф Цвет 500 М или аналогичный с детектором «по захвату электронов».

Хроматографические колонки длиной 100 см, внутренним диаметром 3 мм .

	Колонка 1	Колонка 2
Насадка колонки	2% OV-17 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм)	5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16+0,20мм)
Длина и внутренний диаметр колонки	100 см × 3 мм	100 см × 3 мм
Рабочая шкала электрометра	64·10 ⁻¹⁰ МА	64·10 ⁻¹⁰ МА
Скорость протяжки ленты самописца см/мин	0,25	0,25
Скорость потока газа-носителя азота	80 см ³ /мин	80 см ³ /мин
Температура термостата колонки, °С	270	270
Температура испарителя, °С	290	290
Температура, детектора, °С	320	320
Абсолютное время удерживания	1 мин 48 сек	53 сек
Объем вводимой пробы, мм ³	2	2
Линейный диапазон детектирования	0,2÷2,0 нг	0,2÷2,0 нг

8. Выполнение измерений

Фильтр пинцетом вынимают из фильтродержателя, помещают в стакан вместимостью 50 см³, добавляют 10 см³ гексана. Через 10 мин фильтр несколько раз тщательно отжимают стеклянной палочкой в растворителе. Гексановый раствор сливают в грушевидную колбу вместимостью 50 см³, осторожно придерживая фильтр стеклянной палочкой. Эту операцию повторяют еще два раза, тем же количеством гексана.

Из объединенный экстракта с помощью ротационного вакуумного испарителя при температуре бани не выше 40°С полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 1 см³ гексана. Колбу закрывают пробкой на шлифе и её стенки обмывают растворителем. В хроматограф вводят 2 мкл полученного раствора в двух повторностях. Ввод проб осуществляется микрошприцем через самоуплотняющуюся мембрану хроматографа. Скорость ввода и объем вводимых проб должен быть постоянным.

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки по градуировочному графику.

9. Обработка результатов измерений

Содержание эсфенвалерата в воздухе (X) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V}{V_a \cdot V_{20}} \text{ мг/м}^3,$$

- где
- $C_{ст}$ — количество эсфенвалерата, найденное по градуировочному графику, нг
 - V — общий объем рабочего раствора, см³;
 - V_a — объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мкл;
 - V_{20} — объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм.рт.ст., температура 20°С), дм³

$$V_{20} = \frac{V_t \times 0,386 \times P}{(273 + t)},$$

где V_t – объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3 ;

t – температура воздуха в месте отбора пробы, $^{\circ}\text{C}$.

P – барометрическое давление, мм. рт. ст.;

Если при введении в хроматограф получаются слишком большие пики или происходит «зашкаливание», к рабочему раствору пипеткой добавляют замеренное количество гексана и анализируют более разбавленный раствор.

Примечание: идентификация и расчет концентрации в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

10. Оформление результатов измерений

За результат анализа \bar{X} принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 $\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$, расхождения между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d) $|X_1 - X_2| < d$.

$$d = \frac{d_{\text{отн}} \cdot \bar{X}}{100}, \text{ мг/м}^3,$$

где d – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3

$d_{\text{отн}}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10%)

Результат количественного анализа представляют в виде:

Результат количественного анализа \bar{X} (мг/м^3), характеристика погрешности δ , Δ %, $P = 0,95$ или $\bar{X} \pm \Delta \text{ мг/м}^3$, $P = 0,95$,
где

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ мг/м}^3.$$

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1-6.2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12. Разработчики

Алдошина Т.В. и.о. начальника лаборатории санитарно-экологоаналитических исследований пестицидов ФГУП «ВНИИХСЗР», ст.н.с.,

Соболева Д.А., к.х.н., с.н.с.

ФГУП "ВНИИХСЗР", 115088, Москва, Угрешская ул., д.31.Тел.(495) 679-34-27.