

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

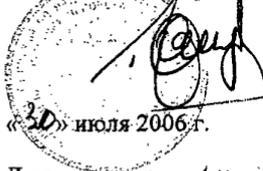
Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

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

Дата введения - с 1 сентября 2006 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТЫ.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

МУК 4.1.²⁰⁷⁷-06

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа атмосферного воздуха методом газожидкостной хроматографии для определения в нём массовой концентрации дикамбы в диапазоне 0,005 – 0,1 мг/м³.

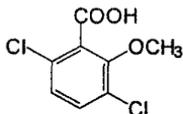
Дикамба – действующее вещество препаратов Дифезан, Дианат, Банвел-Д.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2-метокси-3,6-дихлор-бензойная кислота.

Фирма – производитель: «Гарда», Индия.

Торговое название: Дикамба

Структурная формула



Эмпирическая формула: C₈H₆Cl₂O₃

Молекулярная масса: 221,05

В чистом виде Дикамба – белое кристаллическое вещество с

$T_{пл.}$ 114÷116°C. Разрушается при температуре около 200°C. Давление паров при 25°C 4,5 мПа ($3,4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.)

Растворимость в воде 6,5 г/л, ацетоне — 810 г/л (при 25°C), хорошо растворима в спиртах, хлороформе, диэтиловом эфире

Агрегатное состояние в воздухе — аэрозоль и пары.

Краткая токсикологическая характеристика

Относится к малотоксичным препаратам. LD₅₀ для теплокровных 1700÷2000 мг/кг. Не проявляет тератогенного и мутагенного действия.

Область применения препарата

Дикамба — системный гербицид сплошного действия из группы производных бензойной кислоты, используется в виде соли для уничтожения однолетних и некоторых многолетних двудольных в посевах зерновых и колосовых культур, действуя на корни и ростки, ингибируя фитогормоны группы ауксинов сорных растений.

ПДК Дикамбы в атмосферном воздухе населённых мест 0,01 мг/м³.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Метод основан на отборе проб воздуха с концентрированием при последовательном пропускании через фильтр АФА-ВП-20 или АФА-ХА-20 и фильтр из пенополиуретана, помещённый в ножку фильтродержателя, экстракции анализируемого вещества с фильтров подкисленным этиловым спиртом, получении метилового эфира 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты путем взаимодействия с диазометаном и последующем газохроматографическом определении на хроматографе с детектором по «захвату электронов».

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг.

В предлагаемых условиях измерению не мешают компоненты, входящие в состав гербицидных препаратов на основе дикамбы, в том числе диметилмин, диэтилэтаноламин, хлорсульфурон, а также хлорорганические пестициды.

Идентификацию анализируемого вещества проводят по времени удерживания, а количественное определение – по соотношению со стандартом.

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 мм³ 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 лучшими характеристиками.

3.2. Вспомогательные устройства, материалы

Хроматографические колонки длиной 170 см и 200 см, внутренним диаметром 3 мм

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

Пенополиуретан ППУ ТУ 2254-153-04691277-95

Фильтродержатель	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М,	ТУ 25-11-917-76
Стеклянные палочки	
Резиновая груша	
Стаканы химические, вместимостью 50, 100, 250см ³	ГОСТ 25336
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 50 и 100 см ³	ГОСТ 10394
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ25336
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 см ³	ГОСТ-9737
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737
Шкаф сушильный	ТУ 64-1 -1411 -76
Прибор для получения diazometana (рис. 1).	
Баня водяная	ТУ 64-1-2850-76
Насос водоструйный	ГОСТ 10696

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

3.3. Реактивы

Дикамба, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,7 % (фирма Норватис, Швейцария) или образец Дикамбы с установленным содержанием основного вещества не менее 95%

Ацетон, х.ч.	ГОСТ 2603-79
Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-3375-78
Хлороформ, х.ч.	ГОСТ 20015-74
Диэтиловый эфир, х.ч.	ГОСТ 6265-79
Метиловый спирт, х.ч.	ГОСТ 6995-77
Этиловый спирт, ректификат,	ГОСТ 5961-81
Уксусная кислота, ч.д. а, ледяная	ГОСТ 61-75
Калий марганцово-кислый, ч.д.а.	ГОСТ 20490-75
Калия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 24363-80
Натрия сульфат, безводный, х.ч.	ГОСТ 4166-76
Гидразин - гидрат	ГОСТ 5832-65

Азот особой чистоты из баллона с редуктором ГОСТ 9293–74

Хроматон N–AW–DMCS (0,16+0,20 мм) с 5% SE–30

Хроматон N–AW–DMCS (0,16+0,20 мм) с 2% OV–17

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, приготовление диазометана, подготовка хроматографической колоноки, приготовление стандартных растворов, подготовка фильтров из полиуретана, отбор проб.

7.1 Подготовка растворителей

7.1.1. 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, и высушивают безводным сульфатом натрия и перегоняют.

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон обезвоживают безводным сульфатом натрия и перегоняют.

7.1.3. Приготовление этилового спирта для экстракции с фильтров

К 100 мл перегнанного этилового спирта добавляют 1 каплю ледяной уксусной кислоты и перемешивают раствор. Используют для извлечения дикамбы с аэрозольных фильтров и пенополиуретана.

7.2. Приготовление диазометана

В круглодонную колбу вместимостью 100 см³ (рис. 1), снабженную капельной воронкой с байпасом и обратным холодильником, помещают

12 г (0,2 моля) КОН, 6 см³ метилового спирта, 6 см³ или 6,1 г (0,12 моля) гидразин-гидрата. Колбу охлаждают до +5°C смесью воды со льдом и начинают медленно, по каплям прибавлять из капельной воронки 10 см³ (0,12 моля) хлороформа, постепенно увеличивая скорость. При этом реакционная масса становится желтой.

Выделяющийся в ходе реакции диазометан через обратный холодильник, соединенный с капилляром стеклянным переходом, поступает в двугорлую колбу-приемник 2, вместимостью 100 см³, содержащую 50 см³ осушенного диэтилового эфира. Колба 2 погружена в баню, содержащую смесь воды со льдом. По окончании прибавления хлороформа реакционную колбу нагревают до 40°C на водяной бане для полного удаления диазометана из реакционной массы. После обесцвечивания реакционной массы и стенок холодильника реакцию считают законченной. Диазометан хранят в склянке с притертой пробкой в морозильной камере холодильника в течение недели.

7.3. Подготовка газохроматографической колонки

Для газохроматографического анализа используют готовый товарный носитель хроматон N-AW-DMCS (0,16÷0,20 мм) с 5% SE-30 или хроматон N-AW-DMCS (0,16÷0,20 мм) с 2% OV-17. Хроматографическую колонку заполняют насадкой с подсоединением слабого вакуума. Достаточная плотность набивки обеспечивается равномерной загрузкой и непрерывным постукиванием по колонке. Колонку кондиционируют при скорости азота 40 мл/мин в режиме программирования температуры от 50 до 220°C со скоростью нагрева 2°C/мин, а затем в изотермическом режиме при температуре 220°C в течение 6÷8 час без подсоединения колонки к детектору.

Общую подготовку прибора к работе проводят согласно инструкции.

7.4. Приготовление стандартных растворов

Взвешивают 25 мг аналитического стандарта дикамбы в мерной колбе вместимостью 100 см³, растворяют в ацетоне и доводят им до метки (стандарт-

ный раствор А концентрацией 0,25 мг/см³). Переносят пипеткой 1 см³ этого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор В с концентрацией 2,5 мкг/см³): В колбах с притертыми пробками стандартные растворы дикамбы стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.5. Подготовка фильтров из пенополиуретана для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2–2,5 мм, соответствующим внутреннему диаметру ножки фильтродержателя. Фильтр 3 раза промывают подкисленным спиртом порциями по 20–30 см³ на воронке Бюхнера, сушат с помощью разрежения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре.

7.6 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 5 дм³/мин аспирируют через фильтр АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20 и фильтр из пенополиуретана, помещенный в ножку фильтродержателя. Для измерения 0,5 ПДК следует отобрать не менее 50 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 170 см и 200 см, внутренним диаметром 3 мм.

	Колонка 1	Колонка 2
Насадка колонки	5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16±0,20мм)	2% OV-17 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16±0,20мм)
Длина и внутренний диаметр колонки	170 см × 3 мм	200 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	40 см ³ /мин	40 см ³ /мин
Температура термостата колонки, °С	180	200
Температура испарителя, °С	200	220
Температура, детектора, °С	230	300
Абсолютное время удерживания	3 мин 57 сек	2 мин 21 сек
Объем вводимой пробы, мм ³	2	2
Линейный диапазон детектирования	0,1±1,0 нг	0,1±1,0 нг

8. Выполнение измерений

Фильтры пинцетом вынимают из фильтродержателя и его ножки, помещают в стакан вместимостью 50 см³, добавляют 10 см³ подкисленного этилового спирта. Через 10 мин фильтры несколько раз тщательно отжимают стеклянной палочкой в растворителе. Спиртовой раствор сливают в грушевидную колбу вместимостью 50 см³, осторожно придерживая фильтры стеклянной палочкой. Эту операцию повторяют еще два раза, тем же количеством подкисленного спирта.

Из объединенный экстракта с помощью ротационного вакуумного испарителя при температуре бани не выше 40 °С полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 2 см³ раствора диазометана в диэтиловом эфире. Через 10-15 мин диазометан и эфир отдувают слабым током воздуха. Затем в колбочку-концентратор пипеткой добавляют 5 см³ гексана. Колбочку закрывают пробкой на шлифе и ее стенки тщательно ополаскивают растворителем. В хроматограф вводят 2 мкл полученного раствора. Ввод проб осуше-

ствляется микрошприцем через самоуплотняющуюся мембрану хроматографа. Скорость ввода и объем вводимых проб должен быть постоянным.

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартом, по высоте пиков. Серию стандартов готовят одновременно с рабочей пробой следующим образом: в 5 пробирок, вместимостью 5 см³, с пробками на шлифах, пипеткой вносят из стандартного раствора В 0,1; 0,2; 0,4; 1 и 2 см³, что соответствует 0,25; 0,50; 1; 2,5 и 5 мкг дикамбы. Из пробирок на горячей водяной бане или слабым током воздуха полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку пипеткой одновременно с рабочей пробой добавляют по 2 см³ раствора диазометана. Через 10÷15 мин эфир и диазометан отдувают слабым током воздуха. К сухому остатку пипеткой добавляют 5 см³ гексана. Пробирку закрывают пробкой на шлифе и ее стенки тщательно обмывают растворителем. Параллельно с рабочей пробой в хроматограф вводят по 2 мкл полученных растворов стандарта. Расчет проводят по стандартному раствору, высота пика которого наиболее близка к высоте пика рабочей пробы.

9. Обработка результатов измерений

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

$$X = \frac{C_{cm} \cdot H_{pn} \cdot V}{H_{cm} \cdot V_a \cdot V_{20}} \text{ мг/м}^3,$$

- где
- | | | |
|----------|---|---|
| C_{cm} | – | количество стандарта, введенного в хроматограф, нг; |
| H_{pn} | – | высота пика рабочей пробы, мм; |
| H_{cm} | – | высота пика стандарта, мм; |
| V | – | общий объем рабочего раствора, см ³ ; |
| 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°C), дм ³ |

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

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) $|X_1 - X_2| \leq d$.

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

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 погреш-

ность.

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

Томашевская Н.В., к.х.н.

Бельская Г.Ф., к.х.н.

Алдошина Т.В., ст.н.с.

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

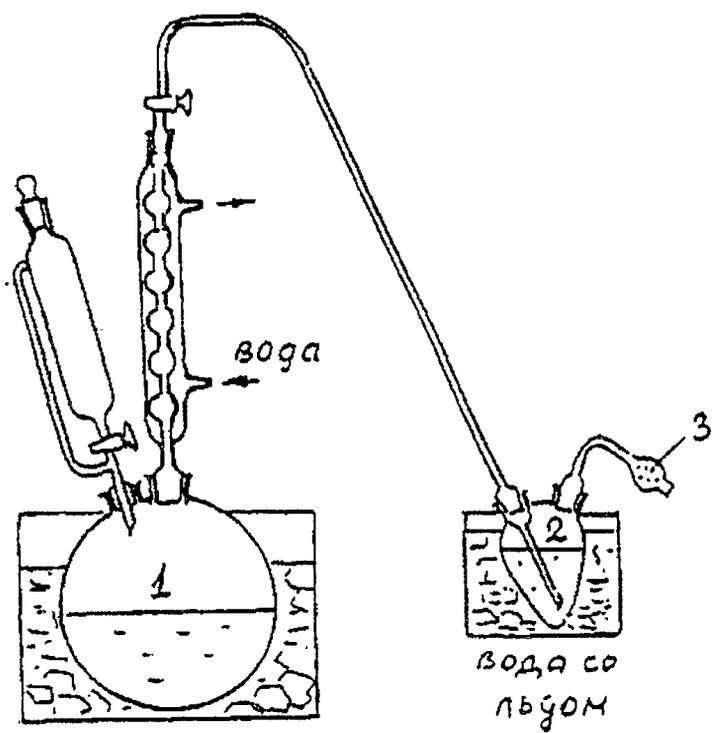


Рис. 1. Схема установки для получения диазометана

1 – Реакционная колба; 2 – Колба-приемник; 3 – Поглотитель с твердой органической кислотой.