Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств химических веществ в объектах окружающей среды, атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и сельскохозяйственной продукции

Сборник методических указаний МУК 4.1.1960, 4.1.1961, 4.1.1963—4.1.1980—05

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств химических веществ в объектах окружающей среды, атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и сельскохозяйственной продукции: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007.—196 с.

1. Разработаны Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Токсикология пестицидов и агрохимикатов» (Калинин В. А., Калинина Т. С., Рыбакова О. И., Калинин А. В.).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно – гигиеническому нормированию Минздрава России (протокол № 1 от 31 марта 2005 г.).

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 21 апреля 2005 г.

4. Введены в действие с 1 июля 2005 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2007
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007

Содержание

Измерение концентраций Пропетамфоса методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1960—05 5
Определение остаточных количеств дифеноконазола в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1961—05 11
Определение остаточных количеств лямбда-Цигалотрина в корнеплодах моркови и луке-репке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1963—05 20
Определение остаточных количеств 3-гидроксикарбофурана (основного метаболита карбофурана) в корнеплодах и зелёной массе сахарной свёклы, в семенах и масле рапса (горчицы) методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1964—05 29
Определение остаточных количеств флутриафола в плодах яблони, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1965—05 39
Определение остаточных количеств протиоконазола по его основному метаболиту протиоконазол-дестио в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1966—05 47
Определение остаточных количеств крезоксим-метила в огурцах, томатах, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1967—05 57
Определение остаточных количеств имазетапира в воде, почве, семенах и масле сои методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1968—05 67
Определение остаточных количеств ацетохлора в ботве, корнеплодах сахарной свеклы и корнеплодах моркови методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1969—05 77
Определение остаточных количеств фипронила и его метаболитов (МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136) в зеленой массе пастбищных трав методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1970—05 84
Определение остаточных количеств хлорпрофама в картофельных чипсах методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1971—05 93
Определение остаточных количеств метрибузина в воде, почве, томатах и картофеле методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1972—05 103
Определение остаточных количеств эпоксиконазола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1973—05 113
Определение остаточных количеств пираклостробина в зерне, соломе, зеленой массе и зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1974—05 122

Определение остаточных количеств метсульфурон-метила в семенах, масле и соломке льна методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1975—05 135
Определение остаточных количеств клопиралида в семенах, масле и соломке льна, в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1976—05 146
Определение остаточных количеств имидаклоприда в яблоках, капусте, ботве и корнеплодах свеклы, семенах кукурузы, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1977—05 158
Определение остаточных количеств глифосата в зерне и масле сои, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1978—05 169
Измерение концентраций протиоконазола в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1979—05 181
Определение остаточных количеств протиоконазола и его основного метаболита протиоконазола-дестио в воде, протиоконазола и протиоконазола-дестио по метаболиту протиоконазолу-дестио в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1980—05 190

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
21 апреля 2005 г.
Дата введения: 1 июля 2005 г.

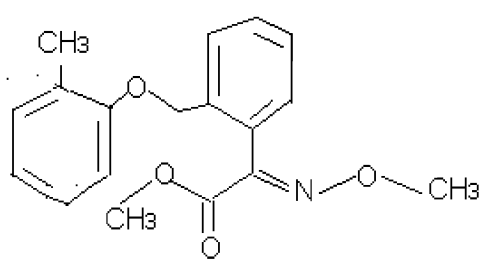
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств крезоксим-метила в огурцах, томатах, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1967—05

1. Вводная часть

Действующее вещество: крезоксим-метил (BAS 490 F).
(E)-метил-2-метоксиимино-2-/2-(о-толилокси-метил)фенил/ацетат (ИЮПАК).



Эмпирическая формула: $C_{18}H_{19}NO_4$.
Молекулярная масса: 313,4.
Белое кристаллическое вещество со слабым запахом.
Температура плавления: 97,2 – 101,7 °С
Давление паров при 20 °С: $2,3 \cdot 10^{-3}$ мПа

Растворимость (г/л) при 20 °С: вода – 0,002, гептан – 1,7, толуол – 111, дихлорметан – 939, метанол – 14,9, ацетон – 217, этилацетат – 123.

Стабильность к гидролизу при 20 °С: DT_{50} = 34 дня (pH 7), 7 часов (pH 9)

В биологически активных почвах в аэробных условиях крезоксим-метил быстро разрушается: DT_{90} = менее 3 дней.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг. Крезоксим-метил не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз кролика, не обладает мутагенными и сенсибилизирующими свойствами.

Крезоксим-метил нетоксичен для пчел, дождевых червей, полезных насекомых и птиц.

Гигиенические нормативы: ВМДУ, огурцах, томатах и винограде – 0,5 мг/кг.

Область применения препарата

Крезоксим-метил – синтетический фунгицид из класса стробилуринов, являющихся продуцентами гриба Strobilurus tenacellus. Вещество эффективно против широкого круга грибных патогенов хлебных злаков, овощных, кормовых, технических и плодовых культур. Обладает защитным, лечебным и искореняющим действием.

2. Методика определения остаточных количеств крезоксим-метила в огурцах, томатах, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на газохроматографическом определении крезоксим-метила на неподвижной фазе OV-17 с использованием электронозахватного детектора (ЭЗД) после экстракции препарата из сока гексаном, из растительного материала водным ацетоном, предварительной очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и окончательной очистки экстрактов на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых при возделывании огурцов, томатов и винограда.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Таблица

Метрологические параметры метода

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20					
	предел обнаружения, мг/дм^3, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S, %	относительное отклонение, DS %	доверительный интервал среднего, %
Огурцы	0,1	0,1—1,0	91,8	2,3	1,0	+/- 2,1
Томаты	0,1	0,1—1,0	90,7	2,3	1,0	+/- 2,1
Виноград	0,1	0,1—1,0	90,0	3,3	1,5	+/- 3,1
Сок	0,1	0,1—1,0	92,4	2,8	1,2	+/- 2,6

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Крезоксим-метил, аналитический стандарт с содержанием д.в.99,9 % (БАСФ, Германия)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
Гексан, ч	ТУ 6-09-3375—78
Дихлорметан	ГОСТ 12794—80
Калий углекислый, хч	ГОСТ 4221—76
Калия перманганат, хч	ГОСТ 20490—75
Кальция хлорид, хч	ГОСТ 4161—77
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77
Натрия сульфат безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий двууглекислый, хч	ГОСТ 83—79
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Этилацетат	ГОСТ 22300—76
Элюент № 1 для колоночной хроматографии: смесь гексан – этилацетат (9 : 1, по объему)	
Элюент № 2 для колоночной хроматографии: смесь гексан – этилацетат (8 : 2, по объему)	
Азот газообразный, осч	ГОСТ 0203—74

Силикагель (0,063—0,2 мм) для адсорбционной хроматографии (Вельм, Германия) I степени активности или силикагель КСК (60—100 меш)	
Стекловата	
Целит 535 (2—15 мкм) /Серва, Германия/ или аналогичный	
Фильтры бумажные, синяя лента	ТУ 6-09-1678

2.3 Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф газовый «Кристалл 2000 М» с электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану не выше $3{,}18 \cdot 10^{-14}$ г/с или аналогичный	
Колонка хроматографическая, набивная, стеклянная, 1500 · 2 мм, неподвижная фаза – 3 % OV-17 на Хромосорбе W/HP (0,12—0,15 мм)	
Колонка хроматографическая, набивная, стеклянная, 2000 · 2 мм, неподвижная фаза – 5 % SE-30 на Инертоне N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм)	
Колонка капиллярная для ГЖХ ZB-1, длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,5 мкм, неподвижная фаза SE-30, фирма Phenomenex, США или аналогичная	
Микрошприц емкостью 10 мкл МШ-10Ф	ТУ 64-1-2850
Весы аналитические типа ВЛР-200	ГОСТ 19401—74
Водоструйный насос	ГОСТ 10696—75
Гомогенизатор	МРТУ 42-1505—63
или аналогичный	
Прибор для перегонки при атмосферном давлении	
Ротационный испаритель тип ИР-1М	ТУ 25-11-917—76
Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147—73
Воронки делительные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82
Воронки для фильтрования, стеклянные	ГОСТ 8613—75
Колба Бунзена	ГОСТ 5614—75
Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 10 и 100 мл	ГОСТ 9737—70

Колбы мерные, вместимостью 25, 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Пипетки мерные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74Е
Пробирки градуированные с притертыми пробками, вместимостью 5 и 10 мл	ГОСТ 10515—75
Стаканы стеклянные емкостью 400 мл	ГОСТ 6236—72
Цилиндры мерные, вместимостью 50, 100 и 250 мл	ГОСТ 1770—74

2.4. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051—79). Отобранные пробы огурцов, томатов и винограда хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более двух дней; при длительном хранении (не более трех месяцев) пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре –18 °С. Перед анализом ягоды и плоды измельчают.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают,сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Гексан и хлористый метилен встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем растворители последовательно промывают водой, 2,5 %-ным раствором гидроксида натрия и снова водой, после чего 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).

Этилацетат промывают равным объемом 5 %-го раствора двууглекислого натрия, сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

Силикагель I степени активности встряхивают с двойным объемом очищенного ацетона и затем фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Силикагель на фильтре промывают 1,5 объемом ацетона и затем высушивают при температуре 130 °С в течение 3 ч.

2.5.2. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (3 % OV-17 на Хромосорбе W/HP) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 270 °С в течение 8—10 ч.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор крезоксим-метила с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г препарата, содержащего 99,9 % д.в., в этилацетате в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранят в холодильнике не более месяца.

Рабочие растворы с концентрациями 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора крезоксим-метила соответствующим последовательным разбавлением этилацетатом. Рабочие растворы хранят в холодильнике не более трех дней.

При изучении полноты открывания крезоксим-метила в модельных матрицах используются ацетоновые растворы вещества.

2.5.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 2 мкл рабочего стандартного раствора крезоксим-метила с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/мл. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений и находят среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ*с от концентрации крезоксим-метила в растворе в мкг/мл.

2.5.5. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 1,2 см вставляют тампон из стекловаты, закрывают кран и вносят суспензию 5 г силикагеля в 10 мл гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают 25 мл смеси гексан-этилацетат (9 : 1, по объему) и 20 мл гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

2.5.6. Проверка хроматографического поведения крезоксим-метила на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу емкостью 10 мл отбирают 1 мл стандартного раствора крезоксим-метила с концентрацией 1 мкг/мл. Отдувают растворитель током теплого воздуха, остаток растворяют в 3 мл смеси гексан-этилацетат (95 : 5, по объему) и наносят на колонку. Промывают колонку 40 мл смеси гексан-этилацетат (9 : 1, по объему) и затем 50 мл смеси гексан-этилацетат (8 : 2, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 10 мл каждая, упаривают досуха, остаток растворяют в 2 мл этилацетата и анализируют на содержание крезоксим-метила по п. 2.7.1.

Фракции, содержащие крезоксим-метил, объединяют, упаривают досуха, остаток растворяют в 4 мл этилацетата и вновь анализируют по п. 2.7.1. Рассчитывают содержание крезоксим-метила в элюате, определяют полноту вымывания вещества из колонки и необходимый для очистки экстракта объем элюента.

Примечание: Профиль вымывания крезоксим-метила может меняться при использовании новой партии сорбента и растворителей.

2.6. Описание определения

2.6.1. Экстракция крезоксим-метила и очистка экстракта

2.6.1.1. Огурцы, томаты, виноград. К навеске (25 г) измельченного материала добавляют 100 мл смеси ацетон-вода (2 : 1, по объему), гомогенизируют 3 минуты при 10 000 об/мин. Добавляют 2 г целита и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу емкостью 250 мл. Осадок на фильтре промывают 50 мл смеси ацетон-вода (2 : 1, по объему). Из объединенного экстракта отбирают аликвоту раствора (около 30 мл), эквивалентную 5 г растительного материала, и упаривают ее до водной фазы на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С. Водный остаток переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, приливают 10 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 20 мл гексана. Смесь встряхивают в течение 1 мин и после ее расслоения отделяют гексановый слой, который пропускают через стеклянный фильтр, заполненный безводным сульфатом натрия, в грушевидную колбу вместимостью 100 мл. Экстракцию водной фракции гексаном повторяют еще два раза (по 20 мл). Объединенный гексановый экстракт, содержащий крезоксим-метил, выпаривают на ротор-

ном испарителе досуха при температуре 30 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 2.6.3.

2.6.1.2. Виноградный сок. К 10 мл свежевыжатого сока добавляют 20 мл насыщенного раствора хлорида натрия и содержимое переносят в делительную воронку емкостью 100 мл. В воронку добавляют 20 мл гексана и смесь встряхивают в течение 1 мин. После разделения слоев собирают органическую фракцию, а водную фазу обрабатывают гексаном еще два раза (по 20 мл). Объединенный гексановый экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 2.6.3.

2.6.3. Очистка на колонке с силикагелем

Остаток в колбе, полученный при упаривании экстрактов растительного материала (из 2.6.1.1 и 2.6.1.2), количественно переносят тремя 1-мл порциями смеси гексан-этилацетат (95:5, по объему) в подготовленную хроматографическую колонку (п. 2.5.5). Промывают колонку 30 мл смеси гексан-этилацетат (9 : 1), которые отбрасывают. Крезоксим-метил элюируют 35 мл смеси гексан-этилацетат (8 : 2), собирая элюат в грушевидную колбу емкостью 100 мл. Раствор упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30 °С. Сухой остаток экстракта сока растворяют в 10 мл, а экстрактов огурцов, томатов и винограда в 5 мл этилацетата и анализируют на содержание крезоксим-метила по п. 2.7.1.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.1. Метод ГЖХ с насадочными колонками

Хроматограф газовый «Кристалл – 2000 М» с электронозахватным детектором (Ni^{63}) с пределом детектирования по линдану не выше $3{,}18 \cdot 10^{-14}$ г/см^3.

Колонка хроматографическая, набивная, стеклянная, 1 500 х 3 мм; неподвижная фаза – 3 % OV-17 на Хромосорбе W/HP (0,12—0,15 мм).

Температура детектора 300 °С, инжектора 270 °С, термостата колонки 240 °С.

Скорость потока газа-носителя (азота) – 30 мл/мин; поддув – 25 мл/мин.

Объем вводимой пробы – 2 мкл.

Время удерживания крезоксим-метила – 3 мин 10 с.

Предел детектирования – 0,1 нг.

Линейный диапазон детектирования – 0,1— 1,0 нг.

Альтернативная неподвижная фаза: 5 % SE-30 на Инертоне N-AW DMCS (0,16—0,20 мм); колонка стеклянная 2 000 х 2 мм; условия хроматографирования те же.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь хроматографического пика крезоксим-метила.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл, разбавляют этилацетатом.

2.7.2. Метод ГЖХ с капиллярными колонками

Хроматограф газовый «Кристалл 2000 М» с электронозахватным детектором.

Колонка капиллярная кварцевая ZB-1, 30 м · 0,32 мм · 0,5 мкм (SE-30)

Температура термостата испарителя – 250 °С, детектора – 300 °С, термостата колонки в программном режиме: 120 °С – 1 мин; 20 °/мин до 250 °С; выдержка – 5 мин.

Газовый режим: газ-носитель – азот, общий расход – 33 мл/мин; газ для поддува в детектор – азот, расход – 30 мл/мин.

Деление потока: 1 : 5.

Абсолютное время удерживания крезоксим-метила: 9 мин 34 с.

Объем вводимой пробы – 2 мкл.

Линейный диапазон детектирования: 0,02—0,5 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят 3 раза и вычисляют среднюю площадь хроматографического пика крезоксим-метила.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,2 мкг/мл, разбавляют этилацетатом.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание крезоксим-метила рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot \mathrm{V}}{H_0 \cdot \mathrm{m}}, \text{ где}$$

X – содержание крезоксим-метила в пробе, мг/кг или мг/дм^3;

H_1 – площадь пика образца, мВ · с;

H_o – площадь пика стандарта, мВ · с;

A – концентрация стандартного раствора крезоксим-метила, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m – объем (мл) или масса (г) анализируемой части образца (для сока 10 мл; для плодов и ягод – 5 г).

3. Требования техники безопасности

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

4. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335—95. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

5. Разработчики

Дубовая Л. В., Талалакина Т. Н., Макеев А. М.

ВНИИ фитопатологии, 143050, Московская обл., п/о Большие Вяземы, тел. 592-92-20

gost.e-ecolog.ru