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 лямбда-Цигалотрина в корнеплодах моркови и луке-репке методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1963—05

1. Вводная часть

Фирма-производитель: Сингента Лимитед.

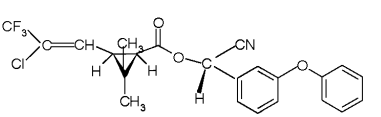
Торговое название: Каратэ Зеон.

Название действующего вещества по ИСО: лямбда-Цигалотрин.

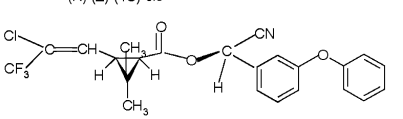
Название действующего вещества по ИЮПАК: (S,R)-α-циано-3-феноксибензил (1R,1S)-цис-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (1 : 1).

Структурная формула:

(S) (Z)-(1R)-cis-



(R) (Z)-(1S)-cis



Эмпирическая формула: $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$.

Молекулярная масса: 449,9.

Физическое состояние химического материала – бесцветная паста.

Давление насыщенного пара $2x10^{-4}$ мПА при 20 °С.

Температура плавления: 49,2 °С.

Плотность при 25 °С: 1,33 г/мл.

Коэффициент перераспределения октанол/вода: K_{ow} logP=7 (20 °С).

Растворимость: в воде – 0,005 (pH 6,5), 0,004 (pH 5,0) мг/л; в ацетоне, гексане, метаноле, толуоле, этилацетате – 500 г/л.

Устойчив на свету. Стабилен при хранении в течение 6 месяцев при температуре 15—25 °С.

Период полураспада в почве – $ДТ_{50}$ = 4—12 недель.

Краткая токсикологическая характеристика:

Лямбда-Цигалотрин относится к веществам опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ крысы – 56—79 мг/кг), малоопасным по дермальной ($ЛД_{50}$ крысы – 1 293—1 507 мг/кг, кролики – более 2 000 мг/кг) и опасным по ингаляционной токсичности ($ЛД_{50}$ крысы – 4 ч – более 0,06 мг/л). Побочные отрицательные эффекты не обнаружены.

Гигиенические нормативы.

МДУ (мг/кг): корнеплоды моркови – 0,01, лук-репка– 0,02.

Область применения препарата.

Лямбда-Цигалотрин – инсектицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов, обладающий слабым репеллентным эффектом. Он эффективно подавляет развитие вредителей из отрядов жесткокрылых, перепончатокрылых, прямокрылых, двукрылых и чешуекрылых (имаго и личинки), а также отдельных видов клещей в посевах зерновых и овощных культур, кукурузы, хлопчатника, на плантациях картофеля, технических, ягодных и плодовых культур при норме расхода 5—20 г д.в./га.

Зарегистрирован в России и странах СНГ под торговым названием Каратэ, КЭ, Каратэ Зеон, МКС (50 г/л) для применения на зерновых и зернобобовых культурах, кукурузе, сое, сахарной свекле, картофеле, капусте, томатах, хмеле, льне-долгунце, многолетних бобовых травах, пастбищах, крестоцветных культурах, на виноградниках, плантациях плодовых, ягодных, лекарственных и декоративных культур с нормой расхода препарата от 0,1—0,5 л/га (до 2 обработок за сезон).

2. Методика определения остаточных количеств лямбда-Цигалотрина в корнеплодах моркови и луке-репке методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на определении лямбда-Цигалотрина в корнеплодах моркови и луке-репке с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов после его экстракции из проб органическим растворителем, очистки экстракта путем перераспределения вещества между органической и водной фазами и на колонке с флоризилом.

Идентификация проводится по времени удерживания, количественное определение – методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания моркови и лука от вредителей и болезней (фосфорорганические пестициды, дитиокарбаматы, синтетические пиретроиды).

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Метрологические характеристики метода приведены в табл. 1.

Таблица 1

Метрологическая характеристика метода

Анализируемый объект	Метрологические параметры, p = 0,95, n = 20				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего, % ±
Корнеплоды моркови	0,005	0,005—0,05	92,0	3,240	92,0 ± 1,52
Лук-репка	0,005	0,005—0,05	88,7	3,600	88,7 ± 1,68

2.2. Реактивы, материалы, приборы, оборудование

2.2.1. Реактивы и материалы

Азот осч	ГОСТ 9293—74
Аналитический стандарт лямбда-Цигалотрина с содержанием не менее 95 % д.в.	
Ацетон	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил	ТУ 6-09-3534—87
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
н-Гексан	ТУ 6-09-3375—78
Гелий, очищенный марки «А»	ТУ-51-940—80
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, насыщенный водный раствор	
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60— 80 меш, фирма Мерк или аналогичный.	

2.2.2. Приборы и оборудование

Банки центрифужные полипропиленовые с крышками объемом 250 мл, Nalgene, cat. № 3120—0250.	
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 34104—80 Е
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ 19491—74
Водоструйный насос	ГОСТ 10696—75
Воронки делительные 250 мл, 500 мл	ГОСТ 25336—82Е
Воронки для фильтрования, стеклянные	ГОСТ 8613—75
Встряхиватель механический	ТУ 64-1-1081—73
Испаритель ротационный вакуумный МР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—74
Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 мл	ГОСТ 10394—72
Колбы мерные на 25, 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая HP-5, 5 % фенил- и 95 % метилсиликон (Crosslinked 5 % PH ME Siloxane), длина 30 м,	

внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм фирмы Хьюлетт Паккард или аналогичная другой фирмы	
Концентраторы грушевидные (конические) 250 мл	ГОСТ 10394—72
Микрошприц на 10 мкл	ТУ 2.833.106
Пипетки мерные на 1; 2,0; 5,0; 10 мл	ГОСТ 20292—74
Стаканы химические, стеклянные на 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6-09-2678—77
Хроматограф газовый «Кристалл 2000М», с детектором электронного захвата, ЭЗД или аналогичный.	
Цилиндры мерные на 25, 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74

2.3. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79). Пробы овощей хранятся в холодильнике при температуре не выше 5°°С не более 3 суток, а для длительного хранения замораживаются и хранятся при температуре – 18°°С.

Перед анализом корнеплоды моркови и лук-репка измельчаются на терке.

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. *Подготовка и кондиционирование колонки для газожидкостной хроматографии.*

Новую капиллярную кварцевую колонку НР-5, длиной 30 м или другую аналогичную по характеристикам одним концом подсоединяют к инжектору. Проверяют утечку газов, устанавливают скорость потока газа-носителя (гелий) – 15 см/с. Кондиционируют колонку при температуре термостата 270°°С в течение 6—8 часов. Далее колонку подсоединяют к детектору и выставляют рабочие режимы.

2.4.2. Приготовление стандартных растворов

Взвешивают 100 мг лямбда-Цигалотрина в мерной колбе на 100 мл, растворяют навеску в н-гексане и доводят объем до метки н-гексаном

(стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/мл). Стандартный раствор № 1 можно хранить в холодильнике в течение 3 месяцев.

Для калибровки прибора при определение остаточных количеств лямбда-Цигалотрина в корнеплодах моркови и луке-репке методом последовательного разбавления в н-гексане готовят стандартные растворы лямбда-Цигалотрина с концентрациями: 0,25; 0,1; 0,05 и 0,025 мкг/мл. Хроматографируют по 1 мкл каждого из полученных растворов и строят график зависимости величины сигнала детектора от концентрации лямбда-Цигалотрина.

При постановке и отработке методики используют для внесения в пробы стандартные растворы лямбда-Цигалотрина в ацетонитриле.

Для их приготовления взвешивают 100 мг лямбда-Цигалотрина в мерной колбе на 100 мл, растворяют навеску в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом (стандартный раствор № 2, концентрация 1 мг/мл). Стандартный раствор № 2 можно хранить в холодильнике в течение 3 месяцев.

Методом последовательного разбавления в ацетонитриле готовят стандартные растворы лямбда-Цигалотрина с необходимыми для внесения концентрациями.

2.4.3. Подготовка колонки для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают примерно 4 г «Флоризила» с размером зерен 60—100 меш и аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента высотой 5 см. Сверху на «Флоризил» насыпают 1 г безводного сульфата натрия. Колонку промывают 15 мл ацетона и тщательно удаляют под небольшим давлением, затем промывают 15 мл гексана.

2.4.3.1. Проверка хроматографического поведения лямбда-Цигалотрина на колонке.

В концентратор объёмом 50 мл вносят 1мл стандартного раствора лямбда-Цигалотрина в гексане с концентрацией 0,25 мкг/мл и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 25—30 °С. Сухой остаток растворяют в 5 мл гексана и полученную смесь наносят на подготовленную (пункт 2.4.3) колонку. Затем промывают колонку 30 мл гексана и 10 мл смеси гексан:ацетон в соотношении 10 : 1 и элюаты отбрасывают. Лямбда-Цигалотрин элюируют с колонки последовательно 3-мя порциями (объёмом 5 мл каждая) смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха при температуре не выше 25—30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 мл гексана и 1 мкл пробы вводят в хроматограф.

Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый объём элюата.

Изучение поведения лямбда-Цигалотрина на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии «Флоризила».

2.5. Описание определения

2.5.1. Корнеплоды моркови

Навеску 20 г измельченных корнеплодов помещают в центрифужную полипропиленовую банку, добавляют 50 мл ацетонитрила и встряхивают смесь на шейкере в течение 45 мин. Экстракт фильтруют методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 30 мл ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 30 мин. Объединённые экстракты выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25—30 °С.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 5 мл ацетонитрила, добавляют 100 мл дистиллированной воды, ополаскивают стенки концентратора и переносят водную фазу в делительную воронку на 250 мл. Добавляют в воронку 10 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 30 мл гексана, интенсивно встряхивают смесь в течение 1—2 мин.

После разделения слоёв нижний водный слой собирают в стакан, а верхний (гексановый) собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и экстрагируют лямбда-Цигалотрин ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 мл гексана. Объединённые гексановые экстракты выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25—30 °С.

2.5.1.1. Очистка пробы на колонке с «Флоризилом».

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 5 мл гексана, обмывая стенки концентратора, тщательно перемешивают и полученный раствор наносят на заранее подготовленную колонку (пункт 2.4.3). Колонку промывают 30 мл гексана и 10 мл смеси гексан : ацетон в соотношении 10 : 1, элюаты отбрасывают. Далее лямбда-Цигалотрин элюируют с колонки 10 мл смеси гексан : ацетон в соотношении 4 : 1, элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25—30 °С.

Сухой остаток растворяют в 4 мл гексана и 1 мкл вводят в хроматограф.

2.5.2. Лук-репка

Навеску 20 г измельченного лука помещают в центрифужную полипропиленовую банку, добавляют 50 мл ацетонитрила и встряхивают смесь на шейкере в течение 45 мин. Экстракт фильтруют методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 30 мл ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 30 минут. Объединённые экстракты упаривают до водного остатка (Осторожно! Кипит! Возможны выбросы растворителя!) на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25—30 °С.

К остатку в концентраторе добавляют 100 мл дистиллированной воды, ополаскивают стенки концентратора и переносят водную фазу в делительную воронку на 250 мл. Добавляют в воронку 10 мл насыщенного раствора хлорида натрия и 30 мл гексана, интенсивно встряхивают смесь в течение 1—2 мин. После разделения слоёв нижний, водный слой, собирают в стакан, а верхний (гексановый) собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и экстрагируют лямбда-Цигалотрин ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 мл гексана. Объединённые гексановые экстракты выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25—30 °С.

Далее проводят очистку экстракта на колонке с Флоризилом (см. пункт 2.5.1.1).

2.6. Условия хроматографирования и обработка результатов

2.6.1. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М», с детектором электронного захвата, ЭЗД с пределом детектирования по Линдану не выше $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3.

Капиллярная кварцевая колонка HP-5 (Crosslinked 5 % PH ME Siloxane), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 300 °С, испарителя – 270 °С, программированный нагрев колонки с 210 °С (выдержка 2 минуты) по 10 град/мин до 260 °С (выдержка 10 минут).

Газ 1: тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость 20 см/с, давление 99,78 кПа.

Газ 2 (гелий) – 100 мл/мин: расход 0,5 мл/мин, сброс 1 : 200.

Газ 3 (азот, поддув детектора) – 40 мл/мин.

Абсолютное время удерживания лямбда-Цигалотрина – 10 мин 40 с.

Линейность детектирования сохраняется в пределах – 0,025 до 0,25 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией лямбда-Цигалотрина 0,25 мкг/мл соответственно разбавляют.

2.6.2. Обработка результатов анализа

Содержание лямбда-Цигалотрина рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{S_{пр} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{ст} \cdot m}, \text{ где}$$

X – содержание лямбда-Цигалотрина в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мВ;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мВ;

A –концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования. мл;

m – масса анализируемого образца, г;

P – содержание лямбда-Цигалотирна в аналитическом стандарте, %.

2.6.2.1. Альтернативная обработка результатов.

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать требования безопасности при работе в химических лабораториях в соответствии с «Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемиологического режима и личной гигиены при работе в лечебных и санитарно-эпидемиологических учреждениях системы МЗ СССР» (№ 2455—81 от 20.10.81), а также требования, изложенные в документации на приборы.

4. Разработчики

Калинин В. А., Калинина Т. С., Рыбакова О. И., Калинин А. В.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (095) 976-37-68, факс: (095) 976- 43-26.

gost.e-ecolog.ru