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: с 1 июля 2005 г.

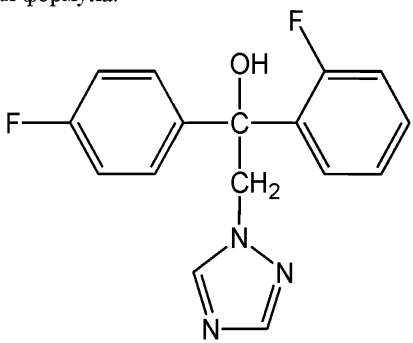
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флутриафола в плодах яблони, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1965—05

1. Вводная часть

Действующее вещество: флутриафол.
Структурная формула:



CA: (±) -α-(2-фторфенил)-α-(4-фторфенил)-1H-1,2,4-триазол-1-этанол.
Эмпирическая формула: $C_{16}H_{13}F_2N_3O$.
Мол. масса: 301,3.
Твердое белое кристаллическое вещество.
Температура плавления: 130 °С. Давление паров при 20 °С $7{,}1 \cdot 10^{-6}$ mPa.

Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log P = 2,3 (20 °С).

Растворимость (20 °С) в воде 130 мг/л, хорошо растворим в ацетоне 190 г/л, дихлорметане 150 г/л, метаноле 69 г/л, слабо растворим в гексане 0,3 г/л.

В почве период полураспада DT_{50} 65—125 дней.

Оральная токсичность (LD_{50}) для крыс 1480 мг/кг.

Гигиенические нормативы для флутриафола: МДУ (мг/кг) виноград – н.д., яблоки – 0,05*.

Область применения: фунгицид широкого спектра действия для борьбы с болезнями листа и колоса зерновых культур, также применяется для защиты плодовых, зернобобовых и других культур. Используется для борьбы с почвенными, семенными и аэрогенными инфекциями.

2. Методика определения флутриафола в плодах яблони, ягодах и соке винограда методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод определения флутриафола в винограде и яблоках основан на экстракции пестицида органическими растворителями, очистке перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями и, при необходимости, на колонке с флорисилом. Количественное определение проводят методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора электронного захвата (ДЭЗ).

2.1.2. Избирательность метода

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования. Присутствие других пестицидов, близких по химическому строению и области применения, определению не мешает.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Метрологическая характеристика метода представлена в таблице.

Таблица

Метрологическая характеристика метода

Объект анализа	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, % (n=24)	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего, n=24, P=0,95
яблоня, плоды	0,05	0,05—0,5	85,8	5,40	4,95
виноград, ягоды	0,025	0,025—0,5	83,4	5,75	4,15
виноград, сок	0,025	0,025—0,5	83,0	5,95	4,15

2.2. Реактивы, материалы

Флутриафол, аналитический стандарт
Ацетон, осч — ТУ 2633-039-4493179—00
Ацетон, чда — ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная — ГОСТ 7602—76
н-Гексан, хч — ТУ 6-09-3375—78
Натрий серно-кислый безводный, чда — ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, хч — ГОСТ 4233—77
Стекловата
Серная кислота ОСЧ 11-5 — ГОСТ 14262—78
Флорисил 150–250 мкм (Merck, Германия),
Хлористый метилен, чда — ТУ-2631-020-11291058—96

2.3. Приборы и посуда

Газовый хроматограф Кристалл 2000М
или аналогичный с ДЭЗ
Колонка кварцевая капиллярная 30 м х 0,32 мм
с неподвижной фазой НР-1 (0,25 мкм).
Весы аналитические ВЛА-200 — ГОСТ 34104—80Е
или аналогичные
Весы технические ВЛКТ-500 — ГОСТ 24104—80
Установка ультразвуковая «Серьга» — ТУ 3.836.008
Ротационный испаритель вакуумный ИР-1М — ТУ 25-11-917—74
или аналогичный
Микрошприц МШ-10, МШ- 10М — ТУ 2-833-106
Насос водоструйный — МРТУ 42 861—64

Колбы плоскодонные на шлифах КШ500 29/32 ТС	ГОСТ 10384—72
Колбы круглодонные на шлифах КШ50 29-32 ТС	ГОСТ 10384—72
Воронки лабораторные В-75-110	ГОСТ 25 336—82
Воронки делительные на 500, 1000 мл ВД-3-500	ГОСТ 8613—75
Цилиндры мерные на 100 $см^3$, 500 $см^3$	ГОСТ 1774—74
Колбы мерные на 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки на 1, 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 22292—74
Стаканы химические	ГОСТ 25336—82Е
Колонка стеклянная хроматографическая длиной 30 см, диаметром 10 мм	

2.4. Отбор проб.

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051—79).

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Растворители, используемые для анализа, специальной подготовки не требуют.

Рекомендуется проверить чистоту применяемых растворителей. Для этого 100 мл растворителя упаривают на вакуумном ротационном испарителе до объема 1 мл и хроматографируют. При обнаружении примесей, которые могут мешать определению, растворители очищают общепринятыми методами.

2.5.2. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа колонку, не присоединяя к детектору, кондиционируют в токе инертного газа (азот) при температуре 250 °С в течение 8—10 часов.

2.5.3. Приготовление стандартного и градуировочных растворов

Для приготовления стандартного раствора с концентрацией 100 мг/мл количественно переносят 20 мг аналитического стандарта флутриафола в мерную колбу на 200 мл и растворяют навеску в аце-

тоне. Из полученного раствора готовят градуировочные растворы с концентрациями 5, 10, 25, 50 мкг/мл методом последовательного разбавления ацетоном.

Для внесения в образец при определении полноты извлечения используют соответствующий стандартный раствор флутриафола в ацетоне.

2.5.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика зависимости высоты (площади) пика от концентрации флутриафола в растворе в хроматограф вводят по 1 мкл градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций), измеряют высоты или площади пиков и строят график зависимости среднего значения высоты, мм (площади, мв.с) пика от концентрации флутриафола в градуировочном растворе (мкг/мл).

2.5.5. Подготовка колонки с флорисилом для очистки экстракта

В нижнюю часть колонки помещают тампон из стекловаты, затем слой 0,5 см безводного сульфата натрия и заполняют через воронку суспензией 5 г флорисила в 25 мл гексана при открытом кране колонки. Затем вносят слой 1 см безводного сульфата натрия и подключают выход колонки к водоструйному насосу для уплотнения слоя сорбента. После этого колонку промывают 15 мл гексана, затем смесью гексан : ацетон в соотношении 2 : 3 и закрывают кран, когда уровень растворителя достигнет верхнего края сорбента. Колонка готова к работе.

2.5.6. Проверка хроматографического поведения флутриафола на колонке с флорисилом

В подготовленную колонку пипеткой вносят 1 мл стандартного раствора флутриафола и дают впитаться. После этого вносят 10 мл смеси гексан : ацетон (2 : 3), элюат отбрасывают. Элюирование флутриафола проводят 40 мл смеси гексан : ацетон (1 : 5), отбирая фракции по 5 мл, упаривают досуха, остаток растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют фракции, содержащие флутриафол, объединяют, упаривают досуха, остаток растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют. Рассчитывают содержание флутриафола в элюате, определяют полноту извлечения препарата из колонки и необходимый для этого объем элюирующей смеси.

Примечание: профиль вымывания флутриафола может измениться при использовании флорисила другой партии.

2.5.7. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводится в соответствии с требованиями стандартов и технической документации.

2.6. Проведение определения

2.6.1. Экстракция и очистка экстрактов

2.6.1.1. Плоды яблони. Навеску измельченных плодов 50 г помещают в коническую колбу объемом 250 мл и экстрагируют флутриафол 150 мл ацетона на ультразвуковой установке в течение 15 мин. Надосадочную жидкость фильтруют через складчатый фильтр «красная лента» в делительную воронку объемом 1 000 мл. Экстракцию повторяют дважды порциями по 100 мл ацетона. После третьей экстракции осадок переносят на фильтр, колбу ополаскивают 20 мл ацетона и вносят в делительную воронку через фильтр с осадком. К объединенному экстракту добавляют 100 мл дистиллированной воды и промывают 20 мл гексана, встряхивая делительную воронку в течение 2-х минут. После полного разделения слоев верхний гексановый слой отбрасывают и промывку повторяют дважды порциями по 20 мл гексана. Промытый гексаном водно-ацетоновый экстракт концентрируют на роторном испарителе до объема 130—150 мл и переносят в делительную воронку, ополаскивая концентратор. Переэкстрагируют флутриафол в хлористый метилен трижды порциями по 50 мл, встряхивая воронку в течение 2 мин. Нижний органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия, затем промывают осушитель 10 мл хлористого метилена. Объединенный дихлорметановый экстракт упаривают досуха и проводят очистку на колонке с флорисилом по п. 2.6.2.

2.6.1.2. Ягоды винограда. Навеску размолотых ягод 50 г помещают в коническую колбу объемом 500 мл и экстрагируют флутриафол 150 мл ацетона на ультразвуковой установке в течение 15 мин. Экстракт фильтруют через складчатый фильтр «красная лента» в делительную воронку объемом 1 000 мл. Экстракцию повторяют дважды порциями экстрагента по 150 мл, после чего остаток переносят на фильтр, колбу и осадок промывают 20—30 мл ацетона. К объединенному экстракту в делительную воронку добавляют 20 мл гексана и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения фаз 90 % нижнего водно-ацетонового слоя отделяют. После этого эмульсию пограничного слоя разбивают внесением в него малого количества хлористого натрия. Остатки водно-ацетонового слоя собирают, гексановый слой отбрасывают. Объединен-

ный водно-ацетоновый экстракт упаривают на роторном испарителе до объема 150—180 мл и переносят в делительную воронку. Флутриафол переэкстрагируют в хлористый метилен трижды порциями по 50 мл, встряхивая делительную воронку в течение 2 мин. Нижние органические слои собирают, фильтруя через безводный сульфат натрия. Объединенный экстракт выпаривают досуха на роторном испарителе. Далее проводят очистку на колонке с флорисилом по п. 2.6.2.

2.6.1.3. Сок винограда. 50 мл сока помещают в делительную воронку объемом 500 мл, добавляют 50 мл смеси гексан : ацетон в соотношении 1 : 9 и встряхивают в течение 2—3 мин. Гексановый слой отбрасывают. К собранному водно-ацетоновому слою добавляют 5 мл гексана и интенсивно встряхивают в делительной воронке. После полного разделения фаз собирают водно-ацетоновый слой, гексановый слой отбрасывают. Объединенный экстракт переносят в чистую делительную воронку, добавляют 25—30 мл дистиллированной воды и переэкстрагируют флутриафол в хлористый метилен трижды порциями по 50 мл. Дихлорметановый экстракт фильтруют через безводный сульфат натрия и выпаривают досуха на роторном испарителе. Далее проводят очистку на колонке с флорисилом по п. 2.6.2.

2.6.2. Очистка экстрактов на колонке с флорисилом

Сухой остаток растворяют в 2 мл смеси гексан : ацетон (3 : 2). Пипеткой количественно вносят анализируемую пробу в хроматографическую колонку. Колбу ополаскивают еще 2 мл той же смеси и раствор вносят в хроматографическую колонку, затем открывают кран и дают раствору впитаться в сорбент. После этого в колонку вносят 10 мл смеси гексан : ацетон в соотношении 2 : 3 , элюат отбрасывают. Флутриафол элюируют 10 мл смеси гексан : ацетон в соотношении 1 : 5, элюат собирают и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют.

2.6.3. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ДЭЗ или аналогичный. Колонка кварцевая капиллярная 30 м х 0,32 мм с неподвижной фазой НР-1 (0,25 мкм).

Температура колонки программируется от 200 °С (4 мин) до 220 °С со скоростью 10 °С/мин.

Температура испарителя 250 °С, детектора 280 °С.

Скорость газа-носителя (азот) через колонку 3 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы 2 мкл. Время удерживания флутриафола 10 мин 29 ± 2 с.

2.6.6. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки, содержание флутриафола в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H_2 \cdot C \cdot \mathrm{V} \cdot \mathrm{V_1}}{\mathrm{H_1} \cdot P \cdot \mathrm{V_2}}, \text{ где}$$

H_1 – высота (площадь) пика флутриафола в стандартном растворе, мм (мв·с);

H_2 – высота (площадь) пика флутриафола в анализируемой пробе, мм (мв·с);

V – объём экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

P – навеска анализируемого образца, г;

C – концентрация флутриафола в стандартном растворе, мкг/мл;

V_1 и V_2 – дозируемые в хроматограф объемы стандартного и анализируемого растворов, мкл. Концентрацию флутриафола в анализируемом образце вычисляют как среднее из 2 параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор флутриафола 50 мкг/мл, разбавляют.

3. Требования техники безопасности

При проведении работы необходимо соблюдать требования инструкции «Основные правила безопасной работы в химической лаборатории», общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, а также инструкции по эксплуатации газового хроматографа и электрооборудования до 400 В.

4. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости результатов измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335—2003. «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

5. Разработчики

Долженко В. И., Цибульская И. А., Карпова Л. М.

Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений, г. Санкт-Петербург.

gost.e-ecolog.ru