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.

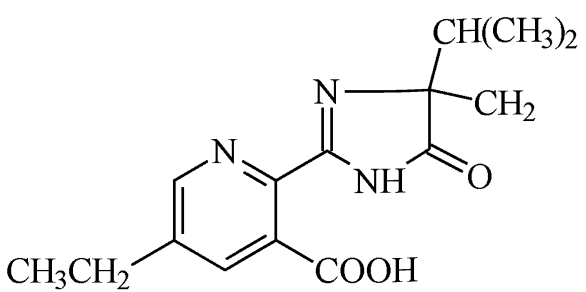
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств имазетапира в воде, почве, семенах и масле сои методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1968—05

1. Вводная часть

Действующее вещество: имазетапир.
Структурная формула:



(RS)-5-этил-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидозолин-2-ил) никотиновая кислота (IUPAC).
Эмпирическая формула: $C_{15}H_{19}N_3O_3$.
Мол. масса: 289,3.
Химически чистый препарат – неокрашенные кристаллы.
Температура плавления: 169—173°С. $V_p < 0{,}013$ mPa (60 °С).
Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log P = 1,04 (pH 5), 1,49 (pH 7), 1,20 (pH 9).

Растворимость (25 °С): в воде 1,4 г/л, в ацетоне 48,2 г/л, дихлорметане 185 г/л, метаноле 105 г/л, диметилсульфоксиде 422 г/л, изопропаноле 17 г/л, гептане 0,9 г/л.

Разлагается при 180 °С, быстро деградирует на свету, DT_{50} 3 дня.

В растениях быстро метаболизирует. В бобах сои период полураспада 1,6 дня.

В почве период полураспада DT_{50} 1—3 месяца.

Препарат малотоксичен для теплокровных. Оральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг.

Гигиенические нормативы: ОДУ в воде водоемов 0,7 мг/дм^3(общ.), ОДК в почве 0,1 мг/кг, МДУ в семенах и масле сои 0,5 мг/кг.

Область применения: системный гербицид против сорной растительности на посевах бобовых культур.

2. Методика определения имазетапира в воде, почве, семенах и масле сои методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Определение имазетапира основано на извлечении гербицида подкисленной смесью ацетона и гексана, очистке экстракта путем перераспределения между несмешивающимися жидкими фазами и на колонке с силикагелем. Количественное определение имазетапира проводится методом газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора.

2.1.2. Избирательность метода

Избирательность метода обеспечивается очисткой экстрактов анализируемых проб и сочетанием условий 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 табл. 1.

Таблица 1

Метрологическая характеристика метода

Объект анализа	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, % (для каждого объекта n = 24)	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего, % n = 24, P = 0,95
Вода	0,25	0,25—2,0	82,25	5,65	5,10
Соя, Семена	0,25	0,25—2,0	79,7	6,45	5,15
Соя, Масло	0,25	0,25—2,0	75,98	7,65	5,20
Почва	0,05	0,05—0,40	76,58	7,55	5,20

2.2. Реактивы, материалы

Имазетапир, аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 98 %
Азот газообразный высокой чистоты — ТУ 301-07-25
Ацетон, осч 9—5 — ТУ 2633-039-4493179—00
или чда — ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная — ГОСТ 7602—76
н-Гексан, хч — ТУ 6-09-3375—78
Натрия бикарбонат, хч — ГОСТ 4201—79
Натрий сернокислый безводный, чда — ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, хч — ГОСТ 4233—77
Соляная кислота, хч — ГОСТ 3118—78
Стекловата
Силикагель 60 для хроматографии (0,040—0,063 мм), (Merck, Германия)
Серная кислота ОСЧ 11-5 — ГОСТ 14262—78
Хлороформ, хч, перегнанный — ГОСТ 22300—76
Фильтры бумажные «синяя лента», диаметр 50 мм — ТУ 6-09-1181—76
Фильтры бумажные «красная лента», диаметр 100 мм — ТУ 2642-001-42624157—98
Универсальная индикаторная бумага — ТУ 6-09-1181—76

2.3. Приборы и посуда

Газовый хроматограф серии «Кристалл 2000М» с ТИД или аналогичный по своим техническим характеристикам	
Колонка кварцевая капиллярная длиной 20 м, внутренним диаметром 0,53 мм с неподвижной фазой НР-1 (толщина слоя 1,5 мкм)	
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 34104—80Е
Весы технические ВЛКТ-500	ГОСТ 24104—80
Мельница лабораторная зерновая ЛМЗ	ТУ 1-01-0593—79
Ванна ультразвуковая типа УЗВ-1/100 ТН	ТУ 3444-003-26285789—97
Ротационный испаритель вакуумный ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—74
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 250, 500 мл ВД-3-500	ГОСТ 8613—75
Цилиндры мерные на 100 $см^3$	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 действующим ГОСТом. Для длительного хранения семена подсушивают при комнатной температуре в отсутствие света. Сухие образцы могут храниться в течение года. Перед анализом пробы семян доводят до стандартной влажности и измельчают. Масло хранят в холодильнике.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Перед началом работы рекомендуется проверить чистоту применяемых органических растворителей. Для этого 100 мл растворителя упаривают в ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до объема 1,0 мл и хроматографируют. При обнаружении мешающих определению примесей очистку растворителей производят в соответствии с общепринятыми методиками. Гексан и хлороформ встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания свежей порции, затем промывают водой, после чего сушат над щелочью и перегоняют.

2.5.2. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа кварцевую капиллярную колонку, не присоединяя к детектору, кондиционируют в токе инертного газа (азот) при температуре термостата 280 °С в течение 6—8 ч.

2.5.3. Приготовление стандартного и градуировочных растворов

Основной раствор имазетапира готовят, количественно перенося 100 мг аналитического стандарта имазетапира в мерную колбу на 100 мл, растворяют навеску в ацетоне. Из полученного раствора имазетапира с концентрацией 1 мг/мл готовят рабочие растворы с концентрациями 2,5 мкг/мл, 5 мкг/мл, 10 мкг/мл, 20 мкг/мл последовательным разбавлением ацетоном. Растворы хранят в холодильнике 3—5 дней.

При определении полноты извлечения для внесения имазетапира в анализируемую матрицу используют градуировочные растворы в ацетоне – для воды и почвы или гексане (1 мл основного стандартного раствора разбавляют в мерной колбе на 100 мл гексаном и последующие растворы готовят последовательным разбавлением гексаном) – для семян и масла. В 100 мл воды и 10 мл масла вносят по 1 мл соответствующего градуировочного раствора и выдерживают в течение 2 часов, периодически тщательно перемешивая растворы. Затем ацетон отдувают струей инертного газа. Внесение имазетапира в твердые матрицы (семена и почву) осуществляют, добавляя по 10—50 мл соответствующих градуировочных растворов к навеске (10 г семян и 50 г почвы). Пробы подсушивают в тяге при периодическом тщательном перемешивании до полного испарения растворителя. Полученные образцы анализируют по п. 2.6.

2.5.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика зависимости высоты (площади) пика от концентрации имазетапира 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 (площади) пиков и строят график зависимости среднего значения высоты, мм (площади, мв.с) пика от концентрации имазетапира в градуировочном растворе (мкг/мл).

2.5.5. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

Силикагель прогревают в термостате при 120 °С в течение 3-х часов и охлаждают до комнатной температуры. На дно стеклянной колонки помещают стекловату, слой 0,5 см безводного сульфата натрия и заполняют через воронку суспензией 5 г силикагеля в 25 мл гексана при открытом кране колонки, сверху вносят слой 1 °см безводного сульфата натрия. Затем колонку промывают 10 мл гексана и закрывают кран, когда уровень растворителя достигнет верхнего края сорбента. Колонка готова к работе.

2.5.6. Проверка хроматографического поведения имазетапира на колонке с силикагелем

В подготовленную колонку пипеткой вносят 1 мл стандартного раствора имазетапира и дают впитаться. После этого в колонку вносят 5 мл смеси гексан : ацетон (3 : 2), элюат отбрасывают. Имазетапир элюируют 30 мл смеси гексан : ацетон (1 : 5), отбирая фракции по 5 мл, упаривают досуха, остаток растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют. Фракции, содержащие имазетапир, объединяют, упаривают досуха, остаток растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют. Рассчитывают содержание имазетапира в элюате, определяя его полноту извлечения из колонки и необходимый для этого объем элюента.

Примечание: профиль вымывания имазетапира может изменяться при использовании силикагеля новой партии или другой марки.

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. Вода. В делительную воронку помещают 100 мл анализируемой воды, устанавливают pH 2, добавляя по каплям 0,5 М HCl. Затем в ту же делительную воронку вносят 30 мл хлороформа и встряхивают в течение 2—3 мин. После разделения слоев нижний хлороформенный слой отделяют, а к водной фазе добавляют 30 мл хлороформа и путем встряхивания перераспределяют имазетапир в органическую фазу. Процедуру повторяют трижды. Хлороформенные экстракты объединяют, сушат безводным сульфатом натрия и для анализа отбирают 1/10 часть суммарного хлороформного экстракта. Растворитель отгоняют на ротационном испарителе досуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют.

2.6.1.2. Семена сои. Навеску размолотых в лабораторной мельнице семян (10 г) помещают в коническую колбу объемом 250 мл и экстрагируют имазетапир 50 мл смеси 1 М HCl : ацетон (1 : 99) на ультразвуковой бане в течение 15 мин. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера, используя бумажный фильтр «синяя лента». Пробу на фильтре дважды по 50 мл промывают экстрагирующей смесью. Объединенный фильтрат переносят в делительную воронку, добавляют 50 мл дистиллированной воды и подкисляют до pH 2. В делительную воронку приливают 30 мл гексана, встряхивают делительную воронку в течение 2 мин и после полного разделения слоев, верхний гексановый слой отбрасывают. Промывку гексаном повторяют дважды порциями по 30 мл. К промытому гексаном водно-ацетоновому экстракту добавляют 30 мл хлороформа и экстрагируют имазетапир путем встряхивания в течение 2 мин. Экстракцию повторяют дважды порциями хлороформа по 25 мл. Хлороформенные экстракты объединяют, переносят в делительную воронку и приливают 25 мл 5 % раствора бикарбоната натрия. Переэкстрагируют имазетапир в щелочную среду, встряхивая воронку в течение 2 мин. Нижний хлороформенный слой отбрасывают и в бикарбонатный слой осторожно по каплям добавляют 1М серную кислоту. Делительную воронку на штативе в вытяжном шкафу осторожно покачивают в вертикальном положении, не закрывая горлышко притертой пробкой, до полной дегазации содержимого делительной воронки. Затем в делительную воронку добавляют 30 мл хлороформа и опять осторожно, приоткрывая периодически запорный кран, встряхивают в течение 2—5 мин. После разделения фаз хлороформенный слой фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» с безводным сульфатом натрия, а к оставшему-

ся в делительной воронке бикарбонатному слою добавляют 30 мл хлороформа и повторяют процедуру еще 2 раза. Промывают осушитель и фильтр 20 мл хлороформа и объединяют с собранными хлороформенными экстрактами, выпаривают досуха на ротационном испарителе и растворяют остаток в 1 мл ацетона. При необходимости проводят очистку на колонке с силикагелем, по п. 2.6.2.

2.6.1.3. Масло сои. 10 г масла помещают в делительную воронку объемом 250 мл, добавляют 100 мл смеси 1М HCl : гексан : ацетон в соотношении 1 : 29 : 70 и перемешивают. Затем добавляют 50 мл дистиллированной воды и встряхивают воронку в течение двух минут. После разделения слоев гексановую фазу отбрасывают, а к водно-ацетоновой фазе приливают 15 мл гексана и встряхивают в делительной воронке в течение 2 мин. После разделения слоев гексановую фазу отбрасывают. Операцию повторяют дважды. К промытому гексаном водно-ацетоновому экстракту приливают 50 мл хлороформа и далее поступают, как в п. 2.6.1.2.

2.6.1.4. Почву сушат на воздухе, просеивают через сито (100 меш), берут навеску 50 г, помещают в коническую колбу на 250 мл и приливают 100 мл экстрагирующей смеси 1М HCl : ацетон (1 : 99). Колбу помещают в ультразвуковую ванну на 15 минут. После экстракции пробу фильтруют через воронку Бюхнера, используя бумажный фильтр «синяя лента». Промывают пробу на фильтре экстрагирующей смесью дважды по 100 мл. Фильтраты объединяют, перенося в делительную воронку на 1000 мл, и прибавляют 50 мл гексана. Воронку встряхивают в течение 2-х минут, собирают водно-ацетоновый слой, а гексановый слой отбрасывают. Операцию промывки повторяют дважды, добавляя по 50 мл гексана. Водно-ацетоновые слои объединяют, для анализа отбирают 1/5 часть водно-ацетонового экстракта, переносят ее в делительную воронку, приливают 30 мл хлороформа и далее поступают, как в п. 2.6.1.2.

2.6.2. Очистка экстрактов на колонке с силикагелем

Растворенный в 1—2 мл ацетона сухой остаток пипеткой количественно переносят в хроматографическую колонку, колбочку ополаскивают еще 1—2 мл ацетона и вносят в колонку, после чего открывают кран и дают раствору впитаться в сорбент. Затем в колонку вносят 5 мл смеси гексан : ацетон в соотношении 3 : 2 , элюат отбрасывают. Имазетапир элюируют 30 мл смеси гексан : ацетон в соотношении 1 : 5, элюат собирают и упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют.

2.6.3. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ТИД. Колонка кварцевая капиллярная длиной 20 м, внутренним диаметром 0,53 мм с неподвижной фазой НР-1 (толщина слоя 1,5 мкм).

Температура термостата колонки программируется от 140 °С (30 с) до 200 °С со скоростью 10 °С/мин, от 200 °С (10 с) до 230 °С со скоростью 20 °С/мин.

Температура термостатов испарителя 280 °С, детектора 370 °С.

Скорость газа-носителя 1 (азот) через колонку 5 $см^3$/мин, газа-носителя 3 (азот) 5 $см^3$/мин.

Сброс газа-носителя 2 (азот) закрыт в течение 30 с, далее расход 15 $см^3$/мин.

Расход водорода 12,8 $см^3$/мин.

Расход воздуха 220 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы 1 мкл. Время удерживания имазетапира 10 мин 20 с.

2.6.4. Обработка результатов анализа

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

$$X = \frac{H_2 \cdot C \cdot \mathrm{V}}{\mathrm{H}_1 \cdot P \cdot \mathrm{R}}, \text{ где}$$

H_1– высота (площадь) пика имазетапира в стандартном растворе, мм;

H_2 – высота (площадь) пика имазетапира в анализируемой пробе, мм;

V – объём экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

P – навеска анализируемого образца, г;

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

R – коэффициент извлечения имазетапира из матрицы (для масла 0,76).

Содержание остаточных количеств имазетапира в анализируемом образце вычисляют как среднее из 2 параллельных определений.

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 ГОСТ ИСО 5725-1-6. 2002 «Точность (правильность и прецезионность) методов и результатов измерений».

5. Разработчики

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

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

gost.e-ecolog.ru