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.

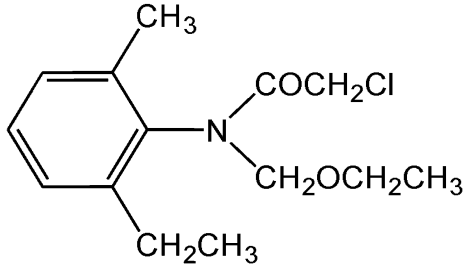
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств ацетохлора в ботве, корнеплодах сахарной свеклы и корнеплодах моркови методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1969—05

1. Вводная часть

Действующее вещество: ацетохлор.
Структурная формула:



2-хлор-N-этоксиметил-6′-этилацето-о-толуидид (IUPAC).
Эмпирическая формула: $C_{14}H_{20}ClNO_2$.
Мол. масса: 269,8.

Химически чистый препарат – маслянистая жидкость темно-желтого цвета с температурой кипения 125 °С при 40 Па. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log P = 3,03 (20 °С).

Растворимость (25 °С) в воде 223 мг/л, хорошо растворим в ацетоне, диэтиловом эфире, бензоле, н-гексане, хлороформе, этаноле, этилацетате и толуоле.

В почве период полураспада DT_{50} 8—18 дней.

Оральная токсичность (LD_{50}) для крыс 2148 мг/кг.

Область применения: системный гербицид корневого действия, подавляющий однолетние злаковые и некоторые виды двудольных сорняков в период их прорастания.

2. Методика определения ацетохлора в ботве и корнеплодах сахарной свеклы и корнеплодах моркови методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод определения ацетохлора основан на экстракции пестицида органическими растворителями и очистке экстракта на патроне Диапак С-16. Количественное определение проводят методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора электронного захвата (ДЭЗ или ДПР).

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 табл. 1.

Таблица 1

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
Ботва Свеклы	0,005	0,01—0,2	95	10	7
Корнеплоды свеклы	0,005	0,01—0,2	98	9	6
Корнеплоды моркови	0,005	0,01—0,2	89	13	8

2.2. Реактивы, материалы

Ацетохлор, аналитический стандарт ≥ 96 %
Ацетон, чда — ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная — ГОСТ 7602—76
н-Гексан, хч — ТУ 6-09-3375—78
Концентрирующие патроны
Диапак С-16 (0,6 г)
Хлористый метилен, чда — ТУ-2631-020-11291058—96

2.3. Приборы и посуда.

Газовый хроматограф «Цвет 550»
или аналогичный с ДЭЗ
Колонка стеклянная 1м · 3 мм с 5 % SE-30
на хроматоне N-супер (0,125—0,160 мм)
Весы аналитические ВЛА-200
или аналогичные — ГОСТ 34104—80Е
Весы технические ВЛКТ-500 — ГОСТ 24104—80
Установка ультразвуковая «Серьга» — ТУ 3.836.008
Микрошприц МШ-10, МШ- 10М — ТУ 2-833-106
Аллонж НШ 14,5
Шприц с разъемом типа Льюер объемом
не менее 10 мл
Насос водоструйный — МРТУ 42 861—64
Колбы плоскодонные на шлифах
КШ500 29/32 ТС — ГОСТ 10384—72
Воронки лабораторные В-75-110 — ГОСТ 25 336—82

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

Допускается использование оборудования с аналогичными или лучшими характеристиками.

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» (№ 2051—79 от 21.08.79).

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 ч.

2.5.3. Приготовление стандартного и градуировочных растворов

Для приготовления стандартного раствора с концентрацией 1 мг/мл количественно переносят 50 мг аналитического стандарта ацетохлора в мерную колбу на 50 мл и растворяют навеску в ацетоне. Из полученного раствора готовят градуировочные растворы с концентрациями 2 мкг/мл; 1 мкг/мл; 0,5 мкг/мл; 0,2 мкг/мл методом последовательного разбавления гексаном.

Для внесения в образец при определении полноты извлечения используют соответствующие растворы ацетохлора в ацетоне.

2.5.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика зависимости площади пика от концентрации ацетохлора в растворе в хроматограф вводят по 2 мкл градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4-х точек по диапазону измеряемых концентраций). Измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади (мв · с) пика от концентрации ацетохлора в градуировочном растворе (мкг/мл).

2.5.5. Подготовка концентрирующего патрона Диапак С-16 для очистки экстракта

Патрон устанавливают на аллонж с отводом для соединения с водоструйным насосом. Сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Льюер объемом не менее 10 мл (используется как емкость для прокачивания водно-ацетонового экстракта и элюирующего растворителя). Для активации и кондиционирования патрона через него последовательно пропускают 10 мл ацетона и 10 мл дистиллированной воды. Элюаты отбрасывают. Скорость потока через патрон не должна превышать 1—2 мл/мин. После кондиционирования патрона нельзя допускать высыхания поверхности картриджа и попадания в него пузырьков воздуха. Сразу после приготовления патрон используют для работы.

2.5.6. Проверка хроматографического поведения ацетохлора на патронах Диапак С-16

Готовят водный модельный раствор. Для этого к 150 мл 3 %-ного водно-ацетонового раствора добавляют 1 мл стандартного раствора ацетохлора в ацетоне с концентрацией 1 мкг/мл. Пропускают полученный раствор через предварительно активированный патрон Диапак С-16 со скоростью не более 2 мл/мин. После подсушивания патрона в течение 15 мин в токе азота элюируют ацетохлор 20 мл хлористого метилена, отбирая фракции по 5 мл. Каждую фракцию упаривают на роторном испарителе при температуре не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют. Определяют профиль вымывания ацетохлора с сорбента.

Примечание: профиль вымывания ацетохлора может измениться при использовании другой партии патронов Диапак С-16.

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

Навеску ботвы или корнеплодов свеклы и моркови (20 г) измельчают, помещают в коническую колбу с притертой пробкой, добавляют 70 мл 3 %-го водно-ацетонового раствора и экстрагируют на ультразвуковой ванне в течение 5 мин. Экстракцию повторяют дважды. Экстракты фильтруют через бумажный фильтр. Объединенный экстракт пропускают через подготовленный патрон Диапак С-16 со скоростью не более 2 мл/мин. После подсушивания патрона в течение 15 мин в токе инертного газа ацетохлор элюируют хлористым метиленом. Элюат упаривают досуха на роторном испарителе при температуре не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 1—4 мл гексана и хроматографируют.

2.6.3. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Цвет 550М» с ДПР или аналогичный. Колонка стеклянная 3 м · 3мм с 5 % SE-30 на хроматоне N-супер (0,125—0,160 мм). Температура колонки 210 °С, испарителя 250 °С, детектора 310 °С. Скорость газа-носителя (азот) через колонку 82,8 см ^{3}/мин. Объем вводимой пробы 1 мкл. Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,2—2,0 нг.

2.6.6. Обработка результатов анализа

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

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

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

H_2 – высота (площадь) пика ацетохлора в анализируемой пробе, мм (мв·сек);

V – объём экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

P – навеска анализируемого образца, г;

C – концентрация ацетохлора в стандартном растворе, мкг/мл.

Концентрацию ацетохлора в анализируемом образце вычисляют как среднее из 2 параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор ацетохлора с концентрацией 2 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., Остроухова О. К.

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

gost.e-ecolog.ru