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

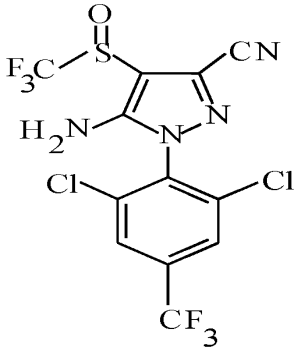
Определение остаточных количеств фипронила и его метаболитов (МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136) в зеленой массе пастбищных трав методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1970—05

1. Вводная часть

Название действующего вещества по ИСО: Фипронил.

Название по ИЮПАК: Фипронил – (±)-5-амино-1-(2,6-дихлор-α,α,α-трифтор-р-толил)-4-трифторметилсульфинил-пиразол-3-карбонитрил (1).



Эмпирическая формула: $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$ (1).

Молекулярная масса: 437,2.

Химически чистый Фипронил представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с плесневым запахом.

Давление насыщенного пара $3,7 \cdot 10^{-4}$ мПа при 20 °С.

Температура плавления: 195,5—203,0 °С.

Коэффициент перераспределения октанол/вода: K_{ow} lgP = 4,00 при 20 °С.

Растворимость (г/100 мл): дихлорметан – 2,23, ацетон – 54,59, этилацетат – 26,49, н-гексан – 0,003 (28 мг/л), метанол – 13,75, 1-октанол – 1,22, вода – 1,9-2,4 мг/л (независимо от pH). Фипронил термически стабилен, не разрушается в присутствии металлов. Гидролитически стоек в водной среде при pH 5—7; при pH 9 гидролизуется на 50 % за 28 дней.

В растениях соединение в результате окисления метаболизируется до фипронил-сульфона. В почве в период 30 и более дней наряду с сульфоном образуется соответствующий сульфид в результате восстановления сульфоксидной группы, а также амид за счет гидролиза нитрильной группы.

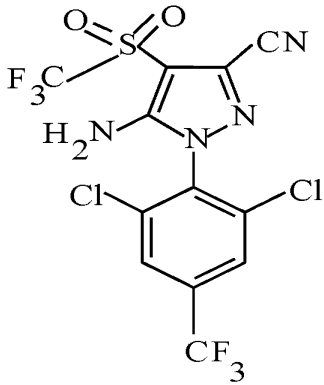
Фипронил относится к чрезвычайно опасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ (крысы) 97 мг/кг), ингаляционной [$ЛК_{50}$ (4 час) для крыс – 682 мг/м^3 воздуха] и накожной ($ЛД_{50}$ для кроликов – 354 мг/кг) токсичности. Высоко токсичен для пчёл и других полезных насекомых. Основные метаболиты Фипронила также являются опасными веществами для человека и теплокровных животных.

В России гигиенические нормативы не установлены.

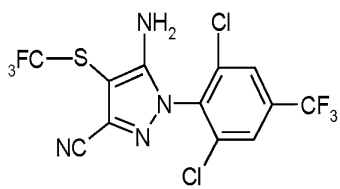
Фипронил – инсектицид из группы фенилпиразолов контактного, кишечного и частично системного действия с длительным защитным эффектом. Он эффективно подавляет развитие вредителей из отрядов жесткокрылых и прямокрылых в посевах зерновых культур и на плантациях картофеля при норме расхода 5—12,5 г д.в./га, а также почвообитающих вредителей при обработке семян зерновых культур.

Основные метаболиты фипронила

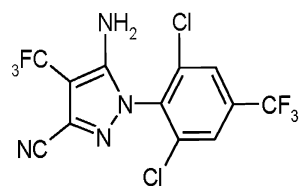
Фипронил-сульфон (МВ 46136)- (±)-5-амино-1-(2,6-дихлор-α,α,α -трифтор-р-толил)-4-трифторметилсульфонил-пиразол-3-карбонитрил (2).



МВ 46136



МВ 45950



МВ 46513

МВ 45950 – (±)-5-амино-1-(2,6-дихлор-α,α,α -трифтор-р-толил)-4-трифторметилсульфидо-пиразол-3-карбонитрил (3).

МВ 46513 – (±)-5-амино-1-(2,6-дихлор-α,α,α -трифтор-р-толил)-4-трифторметил-пиразол-3-карбонитрил (4).

Физико-химические свойства метаболитов фипронила фирмой не представлены.

МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136 относятся к опасным веществам по острой токсичности. МВ 46513 может образовываться на растениях в результате фотолиза фипронила.

2. Методика определения фипронила и его метаболитов (МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136) методом капиллярной газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на определении фипронила и его метаболитов (МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136) методом газожидкостной хроматографии с использованием капиллярной колонки и детектора по захвату электронов после их экстракции из образцов органическим растворителем, концентрирования экстракта упариванием в вакууме и очистки на колонках с флоризилом и патронах Диапак. Идентификация веществ проводится по времени удерживания, а количественное определение –методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Таблица 1

Метрологическая характеристика метода

	Метрологические параметры, p=0,95, n=20				
Анализируемый объект	предел обнаружения Фипронила и его метаболитов (МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136), мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, %, ±
Пастбищная трава с преобладанием полыни	0,005	0,1—0,005	82—91	5,9—9,7	4,5—7,8

2.1.3. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых при обработке пастбищ (производные феноксии гетарилоксикарбоновых кислот, хлор- и фосфорорганические соединения, пиретроиды).

2.2. Реактивы, материалы, приборы и оборудование

2.2.1. Реактивы и материалы

Фипронил, аналитический стандарт фирмы Байер с содержанием д.в. 99,3 %.	
Фипронил-сульфон (МВ 46136), аналитический стандарт фирмы Байер с содержанием д.в. 99,3 %	
МВ 46513, аналитический стандарт фирмы Байер с содержанием д.в. 99,3 %	
МВ 46950, аналитический стандарт фирмы Байер с содержанием д.в. 99,3 %	
Азот оч	ГОСТ 9293—74
Ацетонитрил	ТУ 6-09-3534—87
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
Гексан, ч	ТУ 6-09-3375—78
Гелий, осч	
Вода бидистиллированная*, деионизированная	ГОСТ 7602—72
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Патроны концентрирующие	
Диапак-С 16 (0,6 г)	ТУ 4215-002-05451931—94
Флоризил для колоночной хроматографии, 60—100 меш, фирма Мерк или аналогичный	
Хлористый метилен	ГОСТ 19433—88
Этиловый эфир уксусной кислоты, х.ч.	ГОСТ 22300—76

*Бидистиллят кипятят в течение 6 часов с марганцово-кислым калием, добавленным из расчета 1 г/л и затем перегоняют

2.2.2. Приборы и оборудование

Алонж с отводом для вакуума	
Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 34104—80Е
Водоструйный насос	ГОСТ 10696—75
Воронки делительные на 250 мл	ГОСТ 10054—75
Воронки для фильтрования, стеклянные	ГОСТ 8613—75
Встряхиватель механический	ТУ 64-1-1081—73
Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 мл, КПШ-100, КПШ-250	ГОСТ 10394—72
Колбы мерные на 25, 50, 100 мл	ГОСТ 1770—74

Колонки хроматографические, стеклянные или пластиковые, длина 150—250 мм, диаметр 15 мм	
Концентраторы грушевидные (конические)	
НШ29 КГУ-100—14/19, ТС	ГОСТ10394—72
Микрошприц на 1 и 10 мкл	ТУ 2.833.106
Насос вакуумный	
Пипетки мерные на 0,1; 1,0; 5,0; 10 мл	ГОСТ 20292—74
Ротационный испаритель ИР-1М	ТУ 25-11-917—74
Стаканы стеклянные на 100 мл	ГОСТ 6236—72
Стеклянные палочки	
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86
Хроматограф газовый «Кристалл-2000 М» с детектором по захвату электронов и пределом детектирования по Линдану не выше $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3	
Шприц медицинский с разъемом типа Люер объемом не менее 10 мл	

2.3. Подготовка к определению

2.3.1. Подготовка и кондиционирование колонок для газожидкостной хроматографии

2.3.1.1. Новую капиллярную колонку DB-1701 [(14 % – цианопропилфенил) – метилполисилоксан] или другую аналогичную по характеристикам устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе гелия с линейной скоростью 20 см/мин при температуре 250 °С в течение 8—10 часов.

2.3.2. Приготовление стандартных растворов

Взвешивают 50 мг фипронила или его метаболитов (МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136) в мерной колбе на 50 мл, растворяют навеску в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом (стандартные растворы № 1, концентрация 1 мг/мл).

Стандартные растворы № 1 можно хранить в холодильнике в течение 6 месяцев.

Методом последовательного разбавления готовят стандартные растворы фипронила и его метаболитов (МВ 46513, МВ 45950, МВ 46136) в ацетонитриле с концентрацией 0,1; 0,02; 0,05 и 0,01 мкг/мл для построения калибровочных графиков. Для приготовления стандартных растворов Фипронила можно использовать толуол.

2.3.3. 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 20 мл смеси этилацетата с гексаном в соотношении 1 : 1 и высушивают при комнатной температуре.

2.3.4. Подготовка патронов Диапак C_{16} (0,6 г) для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума.

Патрон Диапак C_{16} устанавливают на аллонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 мл (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают последовательно 5 мл ацетонитрила и 10 мл воды бидистиллированной, деионизированной. Элюат отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона!

2.4. Проведение определения

2.4.1. Пастбищная трава с преобладанием полыни

К навеске 10 г измельченной пастбищной травы в конической колбе емкостью 250 мл добавляют 75 мл ацетонитрила. Встряхивают смесь в течение 1 ч на встряхивателе. Экстракт фильтруют в делительную воронку через бумажный фильтр «красная лента». Повторяют экстракцию ацетонитрилом еще раз, используя 50 мл растворителя и встряхивая смесь на встряхивателе в течение 0,5 ч. Экстракты объединяют в делительной воронке.

Добавляют в делительную воронку к объединенным экстрактам 30 мл насыщенного раствора хлорида натрия и встряхивают смесь 1—2 мин. Водный слой (нижний) отбрасывают. К ацетонитриловому раствору добавляют 40 мл гексана и смесь встряхивают в воронке 1—2 мин. Нижнюю ацетонитрильную фазу после разделения слоев в делительной воронке фильтруют через безводный сульфат натрия в концентратор. Гексановый (верхний) слой отбрасывают. Растворитель выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С.

Остаток в концентраторе растворяют в 5 мл ацетонитрила и добавляют 40 мл воды. Смесь переносят в делительную воронку и экстраги-

руют хлористым метиленом трижды порциями по 20 мл. Сливают из делительной воронки каждый раз нижний слой в концентратор, пропуская его через безводный сульфат натрия. Объединенные экстракты выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С.

К сухому остатку в концентраторе добавляют 1 мл этилацетата и 4 мл гексана, тщательно обмывают стенки колбы, добиваясь полного растворения осадка, и переносят раствор на колонку с флоризилом для очистки образцов, подготовленную в соответствии с п. 2.3.3. Последовательно промывают колонку 10 мл гексана, 5 мл смеси гексана с этилацетатом в соотношении 4 : 1 и 2 мл смеси гексана с этилацетатом в соотношении 1 : 1. Элюат отбрасывают. Далее анализируемые вещества смывают с колонки 10 мл смеси гексана с этилацетатом в соотношении 1 : 1, собирая элюат в концентратор. Растворитель выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С.

Остаток в концентраторе растворяют в 2 мл ацетонитрила и 8 мл воды, перегнанной с перманганатом калия, и наносят его на патрон Диапак C_{16}, кондиционированный в соответствии с пп. 2.3.4. Промывают патрон 10 мл смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 9. Элюат отбрасывают.

Далее патрон Диапак C_{16} промывают 10 мл смеси ацетонитрила с водой в соотношении 85 : 15, собирая элюат в концентратор. Растворитель выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 5 мл ацетонитрила и вводят в хроматограф 1 мкл пробы в условиях, указанных в п. 2.5.1.

2.5. Условия хроматографирования и обработка результатов

2.5.1. Условия хроматографирования

Хроматограф «Кристалл-2000 М» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с пределом детектирования по Линдану не выше $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3.

Колонка капиллярная, длина 15 см, диаметр 0,32 мм, неподвижная фаза DB – 1701 [(14 % – цианопропилфенил) – метилполисилоксан]. Температура испарителя – 270 °С, детектора – 320 °С.

Температура термостата: программированная.

Начальная температура колонки 180 °С выдержка 2 мин, нагрев колонки 5 градусов в мин до температуры 250 °С.

Длительность анализа –25 мин. Режим ввода – нормальный. Сброс пробы – 1 : 20.

Газовый режим: азот – поддув в детектор 10 мл/мин;
гелий – на колонку: линейная скорость – 11 см/с.

Абсолютное время удерживания: Фипронила – 13 мин 43 с.
МВ 46513 – 11 мин 04 с.
МВ 46950 – 13 мин 17 с.
МВ 46136 – 18 мин 33 с.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,01—0,1 нг.

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

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрациями фипронила и его метаболитов 0,1 мкг/мл соответственно, разбавляют.

2.5.2. Обработка результатов анализа

Содержание Фипронила и/или его метаболитов в пробах рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot \mathrm{V}}{\mathrm{H}_0 \cdot \mathrm{m} \cdot 100} \cdot P$$

X – содержание Фипронила и/или метаболитов в пробе, мг/кг;

H_1 – высота пика образца, мм;

H_0 – высота пика стандарта, мм;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования (мл);

m – масса или объем анализируемого образца, г или мл.

P – содержание Фипронила и/или метаболитов в аналитическом стандарте.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать требования безопасности при работе в химических лабораториях.

4. Разработчики

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