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

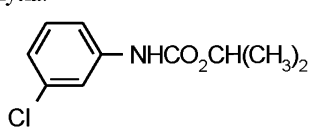
Определение остаточных количеств хлорпрофама в картофельных чипсах методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1971—05

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в картофельных чипсах массовой концентрации хлорпрофама в диапазоне 0,04—0,4 мг/кг.

Изопропил 3-хлоркарбанилат (IUPAC).

Структурная формула.



Эмпирическая формула $C_{10}H_{12}ClNO_2$

Мол. масса 213,7.

Химически чистый хлорпрофам представляет собой бесцветный порошок.

Точка плавления: 41,4 °С (чистый продукт); 38,5—40 °С (технический продукт).

Растворимость в воде – 89 мг/дм^3 (при 25 °С), хорошо растворим в большинстве органических растворителей: спиртах, кетонах, эфирах,

хлорированных и ароматических углеводородах. Умеренно растворим в минеральных маслах.

Стабилен к ультрафиолетовому излучению. Разлагается при температуре около 150 °С. Слабо гидролизуется в кислой и щелочной средах, $ДТ_{50}$ в почве до 65 дней.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 5 000—7 500 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – 45 мг/м^3.

Область применения препарата

Хлорпрофам – системный гербицид и регулятор роста растений из группы карбаматов, являющийся ингибитором деления клеток (ингибитор формирования микротубул). Рекомендуется в качестве регулятора роста растений для применения в клубнехранилищах картофеля, предназначенного для изготовления чипсов, с целью предотвращения прорастания клубней.

МДУ в очищенном картофеле, предназначенном для изготовления чипсов – 0,1 мг/кг.

1. Метрологические характеристики метода (P = 0,95, n = 24)

Предел обнаружения: 0,04 мг/кг

Диапазон определяемых концентраций: 0,04— 0,4 мг/кг

Среднее значение извлечения: 94,12 %
Стандартное отклонение: 2,23 %
Доверительный интервал среднего результата: ± 4,6 %

Таблица

Полнота извлечения хлорпрофама из картофельных чипсов (6 повторностей для каждой концентрации, P = 0,95)

Среда	Внесено хлорпрофама, мг/кг	Обнаружено хлорпрофама, мг/кг	Полнота извлечения, %
Чипсы картофельные	0,04	0,037 ± 0,002	93,22
	0,08	0,075 ± 0,003	94,69
	0,2	0,189 ± 0,013	94,60
	0,4	0,375 ± 0,025	93,98

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детекто-

ром (ТИД) после экстракции из анализируемой пробы ацетонитрилом, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на колонке оксидом алюминия.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях определения метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых в технологии выращивания картофеля.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле не более $5 \cdot 10^{-13}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,038 г	ГОСТ 7328
Колбы мерные, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц МШ-10М	ТУ 2.883.106
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные (с пришлифованной пробкой), вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности, вместимостью 25, 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Хлорпрофам, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,5 % («Асита Кемикал»)	
Алюминий оксид, активированный, нейтральный, для колоночной хроматографии, 50—200 мкм («Акрос Органикс», Бельгия)	

Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326—76
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Азот газообразный из баллона, осч	
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Воронки делительные, вместимостью 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Генератор водорода	
Груша резиновая	
Аквадистиллятор	ГОСТ 22340
Колбы плоскодонные, вместимостью 250—300 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 10, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Колонка капиллярная НР-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	
Компрессор	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917—74
Стаканы химические, вместимостью 100 и 400 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянная колонка длиной 25 см, внутренним диаметром 8—10 мм	
Стеклянные палочки	

Установка для перегонки растворителей

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %.
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с оксидом алюминия для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонке.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.3. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.1.4. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5 %-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.1. Исходный раствор хлорпрофама для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г хлорпрофама, растворяют в 50—70 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 6-ти месяцев.

Растворы № 1—4 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.2.2. Рабочие растворы №№ 1—4 хлорпрофама для градуировки (концентрация 1,0—10 мкг/см^3)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабо-

чие растворы №№ 1—4 с концентрацией хлорпрофама 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более месяца.

Эти растворы используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения хлорпрофама из исследуемых образцов.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации хлорпрофама в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 1—4.

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

7.4. Подготовка колонки с оксидом алюминия для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 8—10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 4 г оксида алюминия в 15—20 см^3 этилацетата. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. После этого колонка готова к работе.

7.5. Проверка хроматографического поведения хлорпрофама на колонке с оксидом алюминия

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 раствора № 4 для градуировки с концентрацией хлорпрофама 10 мкг/см^3 (п. 7.2.2), растворитель упаривают досуха, добавляют 2 см^3 этилацетата, перемешивают и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.4. Промывают колонку 50 см^3 этилацетата со скоростью 1—2 капли в сек. Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 см^3 ацетона, анализируют на содержание хлорпрофама по п. 9.4.

Фракции, содержащие хлорпрофам, объединяют и вновь анализируют.

Рассчитывают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюента.

Примечание. Проверку хроматографического поведения хлорпрофама следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

8. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 26318—84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб» и ГОСТ 28741—90 «Продукты питания из картофеля. Приемка, подготовка проб и методы испытаний».

Отобранные пробы, герметично упакованные в полиэтиленовые пакеты, хранят в темноте при температуре 4—6 °С не более месяца.

Перед анализом образцы чипсов измельчают.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

Образец измельченных чипсов массой 25 г помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 $см^3$, вносят 70 $см^3$ ацетонитрила и помещают на встряхиватель на 30 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 $см^3$ ацетонитрила и встряхивая каждый раз по 15 минут.

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ гексана, интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой отделяют, перенося в коническую колбу. Верхний гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильную фазу вновь переносят в делительную воронку и повторяют операцию промывки еще дважды, используя по 30 $см^3$ гексана. Ацетонитрильный раствор переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$ и подвергают очистке по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Экстракт, полученный по п. 9.1. и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 40 °С. Остаток растворяют в 5 $см^3$ ацетона, добавляют 50 $см^3$ дистиллированной воды, обмывают стенки колбы и переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$. Колбу ополаскивают еще раз 50 $см^3$ дистиллированной воды, которую также переносят в делительную воронку.

Вносят в делительную воронку 5 г хлористого натрия, перемешивают для растворения соли, добавляют 30 $см^3$ хлористого метилена, интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2 мин. После

полного разделения фаз нижний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 150 $см^3$. Операцию экстракции повторяют еще дважды, используя по 20 $см^3$ хлористого метилена. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, и помещенную в круглодонную колбу, упаривают досуха и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.3.

9.3 Очистка экстракта на колонке с оксидом алюминия

Остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.2. растворяют в 2-х $см^3$ этилацетата и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.4. Колбу обмывают трижды порциями этилацетата по 2 $см^3$, которые также наносят на колонку. Хлорпрофам элюируют с колонки 25 $см^3$ этилацетата со скоростью 1—2 капли в сек, собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 40 °С. Остаток в колбе растворяют 1 $см^3$ ацетона и анализируют на содержание хлорпрофама по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Газовый хроматограф «Кристалл-2000 М», снабженный термоионным детектором.

Колонка капиллярная HP-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм.

Температура детектора: 350 °С

испарителя: 200 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 110 °С, выдержка 1 минута; нагрев колонки по 30 градусов в минуту до температуры 200 °С, выдержка 7 минут; нагрев колонки по 30 градусов в минуту до температуры 250 °С, выдержка 5 минут.

Скорость воздуха 200 $см^3$ /мин; водорода – 13,4 $см^3$/мин; газа 3 (азот) – 35 $см^3$/мин

Скорость газа 1 (азот): 20 см/сек, давление 70,139 кПа, поток 0,7668 $см^3$/мин, деление потока 1 : 6,520, сброс 5 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 2 $мм^3$.

Ориентировочное время выхода хлорпрофама: 10 мин

Линейный диапазон детектирования 2—20 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор хлорпрофама с концентрацией 10 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном.

10. Обработка результатов анализа

Содержание хлорпрофама в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot \mathrm{V}}{\mathrm{m}}, \text{ где}$$

X – содержание хлорпрофама в пробе, мг/кг;

A – концентрация хлорпрофама, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m – масса анализируемого образца, г.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725–1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Рогачева С. К. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана); Брагина И. В. (Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора).

gost.e-ecolog.ru