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

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 (MB 46513, MB 45950, MB 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

Измерение концентраций Пропетамфоса методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны

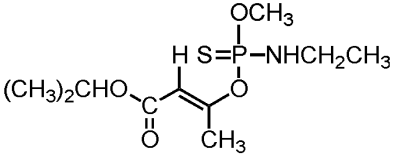
Методические указания МУК 4.1.1960—05

1. Вводная часть

Название действующего вещества по ИСО: Пропетамфос.

Название действующего вещества по ИЮПАК: *E*-*O*-2-изопропоксикарбонил-1-метилвинил-*O*-метилэтилфосфорамидотиоат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{10}H_{20}N\ O_4PS$.

Молекулярная масса: 281,3.

Физическое состояние технического продукта – желтоватая маслянистая жидкость.

Давление насыщенного пара 1,9 мПа при 20 °С.

Температура кипения: 87—89 °С.

Плотность при 20 °С: 1,1294 г/мл.

Коэффициент перераспределения октанол/вода: $logK_{ow}$ = 3,82.

Растворимость: в воде – 110 мг/л; хорошо смешивается с ацетоном, этанолом, метанолом, гексаном, диэтиловым эфиром, диметилсульфоксидом, хлороформом и ксиленом.

Стабилен при хранении и на свету. Гидролитическая стабильность: DT_{50} 11 дней при pH 3, 1 год при pH 6 и 41 день при pH 9. В водной среде не разлагается в течение 70 час. pKa 13,67.

В воздухе может находиться в виде паров и аэрозоля.

В почве сохраняется в течение 2—3 месяцев.

Краткая токсикологическая характеристика:

Пропетамфос относится к веществам опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ крысы – 59,5—119 мг/кг) и ингаляционной токсичности ($ЛД_{50}$ крысы – 4 часа – 690—1500 мг/м^3), но умеренно опасным по дермальной ($ЛД_{50}$ крысы – 2260—2850 мг/кг).

Гигиенические нормативы: ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,1мг/м^3.

Область применения:

Пропетамфос – инсектицид контактного и кишечного действия из группы органических соединений фосфора с длительным защитным эффектом. Он эффективно подавляет развитие синантропных насекомых (тараканы, мухи, моли, муравьи, комары) и эктопаразитов животных (личинки оводов, клещи и др.).

2. Методика измерения концентраций Пропетамфоса в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении Пропетамфоса методом газожидкостной хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора на фосфор.

Отбор проб производится концентрированием вещества в н-бутанол.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративной формы, а также пестицидов, применяемых в ветеринарии

2.1.3. Метрологическая характеристика метода (Р = 0,95)

Число параллельных определений – 10

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме 0,05 нг.

Нижний предел измерения в воздухе 0,01 мг/м^3 (при отборе 22,5 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций 0,01—0,1 мг/м^3 (при отборе 22,5 л воздуха).

Среднее значение определения – 91,6 %.

Стандартное отклонение (S) – 10,1 %.

Относительное стандартное отклонение (DS) – 3,1 %.

Доверительный интервал среднего – 8,2 %.

Граница суммарной погрешности измерения ± 11 %.

2.2. Реактивы, растворы, материалы

Аналитический стандарт Пропетамфоса, более 98 % (фирма Каллиопе С.А.С.)	
Бутанол-1, чда	ГОСТ 6006—78
Азот ОС	ГОСТ 9293—74
Водород газообразный из баллона	ГОСТ 3022—80
Неподвижная фаза: Инертон-супер с 3 % OV-17 (0,16—0,20 мм)	

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Аспирационное устройство типа ЭА-1, или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические	ГОСТ 24104—80
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82Е
Груша резиновая	
Заглушки	
Колбы мерные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 1770—74
Колонка стеклянная хроматографическая длиной 2 м, внутренним диаметром 2—3 мм	

Микрошприц МШ-1А	ГОСТ 20292—74Е
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Палочки стеклянные	
Пипетки мерные, вместимостью 0,1; 1 и 5 мл	ГОСТ 20292—74
Поглотительные приборы с пористой пластинкой № 1	
Пробирки градуированные на шлифе, вместимостью 5 мл	ГОСТ 1770—74
Секундомер	
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Хроматограф газовый с термоионным детектором с пределом детектирования по фосфору (в метафосе) не ниже 8 х 10^3 А/мгхс$^{-1}$ или аналогичный	

2.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха рабочей зоны осуществляется в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Воздух со скоростью 1,5—2 дм^3/мин аспирируют через 2 последовательно соединенных поглотительных прибора с пористой пластинкой № 1, содержащих по 5 мл н-бутанола.

Для измерения 0,5 ОБУВ следует отобрать 5 дм^3 воздуха.

Отобранные пробы, герметически закрытые заглушками, можно хранить при комнатной температуре в темном месте в течение 10 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (Инертон-супер с 3 % OV-17, 0,16-0,20 мм)) засыпают в стеклянную колонку и уплотняют под вакуумом. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 200 °С в течение 10—12 ч.

2.5.2. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор Пропетамфоса с концентрацией 100 мкг/мл готовят растворением 0,0010 г вещества в мерной колбе на 100 мл в н-бутаноле. Раствор хранится при комнатной температуре в течение 10 дней.

Рабочие стандартные растворы Пропетамфоса с концентрацией 0,05, 0,1, 0,25 и 0,5 мкг/мл готовят из раствора, содержащего 100 мкг/мл вещества, соответствующим последовательным разбавлением н-бутанолом. Растворы хранятся при комнатной температуре в течение 10 дней.

2.5.3. Построение градуировочного графика

В испаритель хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора Пропетамфоса с концентрацией 0,05, 0,1, 0,25 и 0,5 мкг/мл. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

Находят среднее значение высот хроматографических пиков для каждой концентрации. Строят градуировочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от содержания Пропетамфоса в пробе в нг.

2.6. Описание измерения

Содержимое поглотительных приборов анализируют раздельно. Раствор из каждого поглотителя переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 мл, при необходимости доливают н-бутанолом до метки. 1 мкл раствора хроматографируют по 2.7.

2.7. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Цвет-570» с термоионным детектором на фосфор или аналогичный.

Неподвижная фаза: Инертон-супер с 3 % OV-17 (0,16—0,20 мм).

Колонка стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм.

Температура термостата колонки – 200 °С

испарителя – 240 °С

детектора – 340 °С

Скорость газа-носителя (азота) – 50 мл/мин.

Скорость водорода – 17 мл/мин.

Скорость воздуха – 200 мл/мин.

Показания аттенюатора – $16 \cdot 10^9$ Ом.

Скорость движения диаграммной ленты 240 мм/час.

Хроматографируемый объем – 1 мкл.

Абсолютное время удерживания – 2 мин 27 с.

Линейный диапазон детектирования – 0,05—0,5 нг.

Пробы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,5 мкг/мл, разбавляют н-бутанолом.

Альтернативная хроматографическая фаза: Инертон-супер с 5 % ХЕ-60 (0,16—0,20 мм).

Колонка стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 2 мм.

Температура термостата колонки – 180 °С.

испарителя – 250 °С.

детектора – 360 °С.

Скорость газа-носителя (азота) – 35 мл/мин.

Скорость водорода – 13 мл/мин.

Скорость воздуха – 100 мл/мин.

Показание аттенюатора – 16 х 10^9 ом.

Хроматографируемый объем – 1 мкл.

Абсолютное время удерживания – 3 мин 45 с.

Линейный диапазон детектирования – 0,1—1,0 нг.

Пробы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл разбавляют н-бутанолом.

7. Расчет концентрации

Концентрацию пропетамфоса в воздухе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(A1 + A2) \cdot B}{б \cdot V}, \text{ где}$$

X – концентрация Пропетамфоса в воздухе, мг/м^3;

A1 и *A2* – количество вещества, найденное по градуировочному графику в хроматографируемом объеме пробы из 1-го и 2-го поглотительных сосудов, соответственно нг;

B – объем раствора в каждом поглотителе (5 мл), мл;

б – объем раствора, вводимый в хроматограф, мкл;

V – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), л.

8. Требования техники безопасности

При выполнении измерений концентраций Пропетамфоса в воздухе необходимо соблюдать все необходимые требования безопасности при работе в химических лабораториях.

4. Разработчики

Калинин В. А., Довгилевич Е. В., Калинина Т. С., Довгилевич А. В., Устименко Н. В.

Московская сельскохозяйственная академия имени К. А. Тимирязева. Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов»,

127550, Москва, Тимирязевская ул. д. 53, стр. 1.

Телефон/факс: 976-37-68 / 976-43-26.