

**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 дифенокназола 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 протиокназола по его основному метаболиту протиокназол-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

## МУК 4.1.1960—05

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

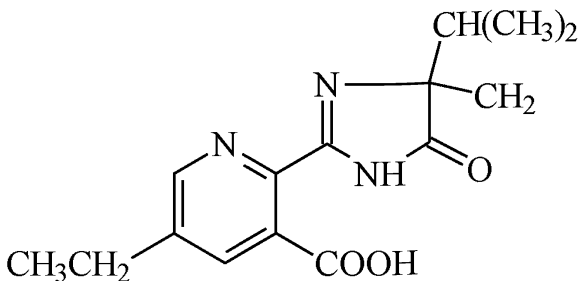
**Определение остаточных количеств имзетапира  
в воде, почве, семенах и масле сои методом  
газожидкостной хроматографии**

Методические указания  
МУК 4.1.1968—05

## 1. Вводная часть

Действующее вещество: имзетапир.

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°C.  $V_p < 0,013$  mPa (60 °C).

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<sub>50</sub> 3 дня.

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

В почве период полураспада DT<sub>50</sub> 1—3 месяца.

Препарат малотоксичен для теплокровных. Оральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс > 5 000 мг/кг.

Гигиенические нормативы: ОДУ в воде водоемов 0,7 мг/дм<sup>3</sup>(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

Ацетон, осч 9—5

или чда

Вода дистиллированная

n-Гексан, хч

Натрия бикарбонат, хч

Натрий сернокислый безводный, чда

Натрия хлорид, хч

Соляная кислота, хч

Стекловата

Силикагель 60 для хроматографии

(0,040—0,063 мм), (Merck, Германия)

Серная кислота ОСЧ 11-5

Хлороформ, хч, перегнаный

Фильтры бумажные «синяя лента»,

диаметр 50 мм

Фильтры бумажные «красная лента»,

диаметр 100 мм

Универсальная индикаторная бумага

ТУ 301-07-25

ТУ 2633-039-4493179—00

ГОСТ 2603—79

ГОСТ 7602—76

ТУ 6-09-3375—78

ГОСТ 4201—79

ГОСТ 4166—76

ГОСТ 4233—77

ГОСТ 3118—78

ГОСТ 14262—78

ГОСТ 22300—76

ТУ 6-09-1181—76

ТУ 2642-001-42624157—98

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	ГОСТ 34104—80Е
или аналогичные	
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	ТУ 25-11-917—74
или аналогичный	
Микрошприц МШ-10, МШ- 10М	ТУ 2-833-106
Насос водоструйный	МРТУ 42 861—64
Колбы плоскодонные на шлифах КШ50 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 <sup>3</sup>	ГОСТ 1774—74
Колбы мерные на 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770—74
Пипетки на 1, 2, 5, 10 см <sup>3</sup>	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, разбавляют 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 рН 2, добавляя по каплям 0,5 М НСl. 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 НСl : 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 рН 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<sup>3</sup>/мин, газа-носителя 3 (азот) 5 см<sup>3</sup>/мин.

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

Расход водорода 12,8 см<sup>3</sup>/мин.

Расход воздуха 220 см<sup>3</sup>/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:

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

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

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

$V$  – объем 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 прецизионность) методов и результатов измерений».

#### **5. Разработчики**

Долженко В. И., Цибульская И. А., Карпова Л. М.  
Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений, Санкт-Петербург.