Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 2
Часть 7
МУК 4.1.1236—4.1.1239—03

Издание официальное

Москва • 2006

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 2
Часть 7
МУК 4.1.1236—4.1.1239—03

ББК 51.23+51.21
О60
О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006.—44 с.—Вып. 2.—Ч. 7.

ISBN 5—7508—0598—0

1. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (чл.-корр. РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); Московской сельскохозяйственной академией им. К. А. Тимирязева (проф. В. А. Калинин, к. хим. н. А. В. Довгилевич); при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов). Разработчики методик указаны в конце каждой из них.

2. Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по госсанэпиднормированию при Минздраве России.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко 16 марта 2003 г.

4. Введены с 1 июля 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

Редакторы М. Ф. Глазкова, Л. С. Кучурова, Е. И. Максакова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 12.04.06

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,0

Тираж 500 экз. Заказ 19
(1-й завод 1—300 экз.)

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
113105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел. 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2006
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006

Содержание

Определение остаточных количеств флуфензина в воде, почве, яблоках, винограде, виноградном и яблочном соках хроматографическими методами: МУК 4.1.1236—03 4

Измерение концентраций хизалофоп-П-этила (хизалофоп-этила) по основному метаболиту хизалофоп-свободной кислоте в воде, почве, ботве и корнеплодах столовой свеклы, корнеплодах моркови, клубнях картофеля, томатах, капусте, луке-репке, семенах, соломке и масле льна методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1237—03 14

Определение остаточных количеств бета-цифлутрина в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур, капусте, клубнях картофеля зеленой массе растений, семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1238—03 29

Определение остаточных количеств зета-циперметрина в горчичном масле методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1239—03 40

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения – 1 июля 2003 г.

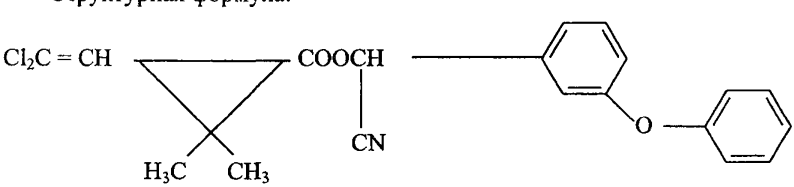
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств зета-циперметрина в горчичном масле методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1239—03

1. Краткая характеристика препарата

Торговое наименование: Фьюри.
Фирма-производитель: ФМС (США).
Действующее вещество: зета-циперметрин.
Структурная формула:



(S)-α-циано(3-феноксифенил)метил(±)-цис-транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметициклопропанкарбоксилат (СА).

Молекулярная масса: 416,3.

Эмпирическая формула: $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$.

Технический продукт представляет собой темно-коричневую вязкую жидкость со слабым запахом. Температура замерзания – 22,4 °С, разлагается при кипении (760 мм рт. ст.), точка воспламенения > 300 °С, плотность – 1,29 г/см^3.

Растворимость: в воде 0,045 мг/дм^3 (25 °С), растворим в большинстве органических растворителей – ацетоне, хлороформе, циклогексане и др.

С увеличением pH водного раствора увеличивается уровень распада. При pH 5 период полураспада 508—769 дн.; при pH 7 – 188—635 дн.; pH 9 – 2,9 дн. $ЛД_{50}$ для крыс – 105,8 мг/кг.

Зета-циперметрин – контактно-кишечный инсектицид широкого спектра действия из группы синтетических пиретроидов. Применяется против жуков, клопов, чешуекрылых, равнокрылых хоботных с нормой расхода 0,1 л/га, малотоксичен для теплокровных.

ВМДУ для сои (масло) – 0,1 мг/кг.

2. Методика определения зета-циперметринана в горчичном масле методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Определение основано на извлечении зета-циперметрина ацетонитрилом из гексанового раствора масла, с последующей очисткой на колонке с флорисилом. Количественное определение зета-циперметрина проводят методом газожидкостной хроматографии с использованием электронозахватного детектора.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон измеряемых концентраций 0,02—1 мг/кг.

Минимально детектируемое количество в хроматографируемом объеме – 0,02 нг.

Нижний предел обнаружения зета-циперметрина в масле – 0,02 мг/кг.

Полнота определения – 89 %.

Таблица 1

Среднее значение определения и доверительный интервал среднего для различных концентраций зета-циперметрина

Анализируемый объект	Внесено зета-циперметрина, мг/кг	Полнота определения, %	Доверительный. интервал при $P = 0,95$, $n = 6$; %
Горчичное масло	0,02	92	5,6
	0,04	90	4,4
	0,50	88	3,7
	1,00	85	2,0

2.1.3. Избирательность метода

Селективность метода обеспечивается условиями очистки экстракта и применением селективного детектора. Другие синтетические пиретроиды (кроме изомеров циперметрина) определению не мешают.

2.2. Реактивы и материалы

Зета-циперметрин, аналитический стандарт (99,3 %)

Ацетонитрил, ч — ТУ 6-09-3534—74

Хлороформ, чда — ГОСТ 20015—74

Н-гексан, ч — ТУ 6-09-3513—82

Натрий серно-кислый безводный, чда, свежепрокаленный — ГОСТ 4166—76

Флорисил 2 степени активности, размер частиц 0,125—0,160 мм, имп.	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Неподвижная жидкая фаза для колонки: 5 % SE-30 на Хроматоне N-Super (0,125—0,160 мм)	
Бумага фильтровальная	ТУ 6.091678—86
Азот газообразный, осч	ТУ-6-16-40-14—88

2.3. Приборы и посуда

Газовый хроматограф «Цвет-550 М» или аналогичный с детектором постоянной скорости рекомбинации и стеклянной насадочной колонкой, длиной 0,8 м и диаметром 3 мм	
Весы аналитические ВЛР-200 или аналогичные	ТУ 25-06-1137—75
Весы технические ВЛКТ-500 или аналогичные	ГОСТ 24104—80
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11917—74
Микрошприц МШ-10, МШ- 10М	ТУ 2-833-106
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные на 250 $см^3$ П-1-500-29/32 ТСХ	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные К-1-500-29/32-ТСХ	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные В-75-110	ГОСТ 25 336—82
Воронки делительные	ГОСТ 2336—82
Цилиндры мерные на 100 $см^3$	ГОСТ 1774—74
Колбы мерные на 25, 50, 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки на 1, 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 22292—74
Пробирки с притертыми пробками на 10, 20 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Колонки стеклянные 16 × 300 мм с запорным краном	

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). Отобранные пробы хранят в полиэтиленовой таре в холодильнике при 0—4 °С в течение недели, в морозильной камере при –18 °С в течение 6 месяцев.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Кондиционирование колонки

Готовую насадку (5 % SE-30 на хроматоне N-Super) засыпают в стеклянную колонку, и уплотняют под вакуумом, после чего колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе азота при температуре 250 °С в течение 8—10 ч.

2.5.2. Подготовка растворителей

Очистка растворителей осуществляется общепринятыми методами.

2.5.3. Приготовление стандартного и градуировочных растворов

Берут точную навеску зета-циперметрина и растворяют в гексане таким образом, чтобы получить стандартный раствор с концентрацией 1 мг/см^3. Стандартный раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 6 месяцев.

Градуировочные растворы с концентрациями 5,0; 2,5; 0,2 и 0,1 мкг/см^3 готовят из стандартного раствора методом последовательного разбавления по объему. Градуировочные растворы хранятся в холодильнике в течение 1 недели.

2.5.4. Подготовка хроматографической колонки для очистки экстракта

Колонку для очистки экстракта готовят следующим образом: в нижнюю часть колонки помещают ватный тампон, наливают 1—2 см^3 гексана и заполняют колонку суспензией флорисила в гексане через стеклянную воронку, постоянно и равномерно постукивая по колонке концом резинового шланга. Уровень растворителя над столбиком флорисила должен составлять 15—20 мм. Дополнительно в верхнюю часть колонки вносят слой безводного сульфата натрия высотой 10 мм. Перед внесением пробы в колонку уровень растворителя в колонке понижают до верхнего края сорбента, затем пипеткой вносят анализируемую пробу и дают ей впитаться.

Для каждой новой партии сорбента необходима проверка объемов отбрасываемой и собираемой частей элюата для исключения потерь зета-циперметрина на этой стадии очистки.

2.6. Проведение определения

2.6.1. Экстракция и очистка экстрактов

Навеску 5 г горчичного масла заливают 50 см^3 подогретого до 30 °С ацетонитрила и переносят в делительную воронку. Туда же вносят 50 см^3 гексана и встряхивают 1—2 мин. После разделения слоев отбирают нижний ацетонитрильный слой и сушат его над безводным сернокислым натрием (5 г). Экстракцию повторяют еще дважды. Объединенные ацетонитрильные экстракты упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани 30—40 °С. Сухой остаток растворяют в 4 см^3 хлороформа и количественно переносят для очистки на колонку (16 × 300 мм), заполненную флорисилом (10 г).

Зета-циперметрин элюируют 30 см^3 хлороформа. Первые 10 см^3 элюата отбрасывают, последующие 20 см^3 собирают, упаривают досуха под вакуумом на водяной бане (30—40 °С) до полного удаления хлороформа. Сухой остаток растворяют в 1—5 см^3 гексана и хроматографируют.

2.6.2. Условия хроматографирования

Хроматограф «Цвет 550М» с детектором постоянной скорости рекомбинации.

Колонка стеклянная длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм с 5 % SE-30 на хроматоне N-Super (0,125—0,160 мм).

Расход газа-носителя (азот марки ОСЧ) 43 $см^3$/мин.

Температура: термостата колонки – 230 °С;
термостата детектора – 310 °С;
испарителя – 260 °С.

Рабочая шкала электрометра 32×10^{10}, скорость подачи ленты самописца 0,3 см/мин.

Объем вводимого экстракта 1 мкл.

Время удерживания зета-циперметрина 2 мин 30 с.

Линейный динамический диапазон детектирования 0,02—1 нг.

2.7. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной градуировки, содержание зета-циперметрина в масле вычисляют по формуле:

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

X – содержание зета-циперметринана в пробе, мг/кг;

H_1 – высота пика зета-циперметрина в стандартном растворе, мм;

H_2 – высота пика зета-циперметрина в анализируемой пробе, мм;

V – объем анализируемой пробы, $см^3$;

P – навеска анализируемого образца, г;

C – концентрация стандартного раствора зета-циперметрина, мкг/$см^3$;

Содержание остаточных количеств зета-циперметрина в анализируемой пробе вычисляют как среднее из 3 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 инструкций по эксплуатации газового хроматографа и электрооборудования до 400 В.

4. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335—95. «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

5. Разработчики

Остроухова О. К., Карпова Л. М., ВИЗР (Санкт-Петербург).

gost.e-ecolog.ru