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 3
МУК 4.1.1221—4.1.1223—03

gost.e-ecolog.ru

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, 2005.—30 с.—Вып. 2.—Ч. 3.

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. Довгилевич А. В.); 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

© Роспотребнадзор, 2005
© Федеральный центр гигиены и эпидемиолоии Роспотребнадзора, 2005

Содержание

Измерение концентраций клетодима и его основных метаболитов клетодим сульфона и клетодим сульфоксида в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1221—03 4

Измерение концентраций кломазона в ботве и корнеплодах сахарной свеклы, корнеплодах моркови и клубнях картофеля методом газожидкостной хроматографии (дополнение к № 5006-89): МУК 4.1.1222—03 14

Определение остаточных количеств метрибузина в клубнях картофеля методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1223—03 23

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 метрибузина в клубнях картофеля методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1223—03

1. Вводная часть

Фирма производитель: Байер, АГ.

Торговое название: ЗЕНКОР, СП.

Действующее вещество: метрибузин.

4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилтио-1,2,4-триазин-5(4Н)-он (ИЮПАК).

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_8H_{14}N_4OS$.

Молекулярная масса: 214,3.

Химически чистое вещество: бесцветные кристаллы.

Температура плавления: 126,2 °С.

Давление паров при 20°С $<10^{-5}$мбар.

Растворимость (г/1000мл) при 20 °С в воде – 1,2, в гексане – 2,0, этаноле – 10, метаноле – 450, ацетонитриле – > 600, этилацетате – > 600, ацетоне – 820, хлороформе – 850.

Стабильность: устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей до pH 12,5 при 20 °С.

Гигиенические нормативы: МДУ в картофеле – 0,25 мг/кг.

Область применения препарата: Зенкор, СП – гербицид для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорными растениями.

2. Метод определения метрибузина в клубнях картофеля с применением газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении остаточных количеств метрибузина из анализируемого объекта ацетоном, последующем перераспределении препарата из водно-ацетоновой фракции в дихлорметан, проведении очистки экстракта на колонке с силикагелем и концентрирования конечного реэкстракта.

Количественное определение проводят с применением газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора (ТИД), пламенно-фотометрического детектора (ПФД) или детектора электронного захвата (ДЭЗ), набивной или капиллярной колонки с неподвижной фазой типа SE-30.

2.1.2. Избирательность метода

Проведение очистки экстрактов, а также использование селективных детекторов позволяет устранять влияние возможных мешающих анализу сопутствующих компонентов.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Диапазоны измеряемых концентраций, пределы обнаружения и другие метрологические параметры метода представлены в табл.

Таблица

Метрологические параметры метода

Метрологические параметры, P = 0,95 , n = 5	Анализируемый объект, клубни картофеля
Предел обнаружения, мг/кг	0,05
Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	0,05—0,5
Среднее значение определения, %	88,9
Стандартное отклонение, S %	4,1
Относительное стандартное отклонение, DS %	2,0
Доверительный интервал среднего, %	88,9 ± 3,7

2.2. Реактивы, растворы, материалы

Аналитический стандарт метрибузина	
Ацетон, хч	ГОСТ 2603—79
Вода бидистиллированная, деионизированная или перегнанная над $KMnO_4$	
Дихлорметан, хч	ТУ 6—09—2662—77
Натрия сульфат безводный, чда	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, чда	ГОСТ 4233—77
Силикагель L (100/160) для хроматографии или аналогичный	
Фильтры бумажные, белая лента	ТУ 6—09—1678—86
Фильтры бумажные, синяя лента	ТУ 6—09—1678—86
Элюент для колоночной хроматографии: дихлорметан : диэтиловый эфир (8 : 2), по объему	
Эфир диэтиловый, хч	ТУ 7506804—97—90

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф газовый «Цвет-560» (или другой аналогичного типа) с ТИД, ПФД-сера или ДЭЗ (ДПР)	
Колонка хроматографическая набивная размером 1 м × 3 мм (внутренний диаметр) с неподвижной фазой 5 % SE-30 на хроматоне N-Super, 0,125—0,16 мм	
Колонка хроматографическая капиллярная размером 5 м × 0,53 мм (внутренний диаметр) с неподвижной фазой HP-1 (типа SE-30), 2,65 мкм	
Аппарат для встряхивания	ТУ 64—1—1081—73
Весы аналитические типа ВЛР	ГОСТ 19491—74
Весы лабораторные типа ВЛКТ	ТУ 64—1—1065—73
Воронки делительные емкостью 500 мл	ГОСТ 25336—82Е
Воронки для фильтрования стеклянные	ГОСТ 25336—82Е
Гомогенизатор типа MPW-324 или аналогичный	
Колбы грушевидные емкостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Колбы плоскодонные емкостью 200 мл	ГОСТ 25336—82Е
Колбы плоскодонные со шлифом емкостью 250 мл	ГОСТ 25336—82Е
Колбы мерные со шлифом емкостью 25, 50, 100 мл	ГОСТ 1770—74Е
Микрошприц МШ-10 для ввода проб в газовый хроматограф	

Ротационный испаритель типа LP 203 или аналогичный	
Пипетки мерные емкостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74Е
Пробирки конические градуированные на 15 мл	ГОСТ 1770—74Е
Стаканы стеклянные на 200 мл	ГОСТ 25336—82Е
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Установка ультразвуковая «Серьга» УЗМ002 или аналогичная	

2.4. Отбор проб

Отбор проб для анализа проводят в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», утвержденными 21.08.79, № 2051—79.

Отобранные пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более одного дня. Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру с температурой –18 °С.

Перед анализом клубни картофеля промывают водой для удаления остатков почвы. Из каждого неочищенного клубня берут сегменты по осевой линии. Сегменты нарезают ножом и после гомогенизации выделяют средний образец.

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 испарителе при температуре 40 °С до объема 1,0 мл и хроматографируют. При обнаружении мешающих определению примесей проводят очистку растворителей в соответствии с общепринятыми методиками.

2.5.2. Подготовка и кондиционирование набивной колонки

Подготовленной насадкой (5 % SE-30 на хроматоне N-Super или другом носителе) заполняют стеклянную колонку и уплотняют ее под вакуумом. Колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют ее при рабочем расходе газаносителя и температуре 260 °С в течение 8—10 ч.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Основной раствор метрибузина с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г препарата, содержащего 99,3 % д.в., в ацетоне в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранят в холодильнике не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 мкг/мл (при использовании ТИД и ПФД) или 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 мкг/мл (при использовании ДЭЗ) готовят из основного стандартного раствора метрибузина соответствующим последовательным разбавлением ацетоном. Рабочие растворы хранят в холодильнике не более двух недель.

При изучении полноты извлечения метрибузина в модельных опытах используют ацетоновые растворы вещества.

2.5.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 1—2 мкл рабочего стандартного раствора метрибузина с концентрацией 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 мкг/мл (при использовании ТИД и ПФД) или 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 мкг/мл (при использовании ДЭЗ). Осуществляют не менее 5 параллельных измерений и находят среднее значение высоты (площади) хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты (площади) хроматографического пика в мм ($мм^2$) от концентрации метрибузина в растворе в мкг/мл.

2.5.5. Подготовка колонки с силикагелем

Силикагель прогревают в термостате при 130 °С в течение 3 ч и охлаждают до комнатной температуры. Стеклянную колонку размером 30,0 х 1,0 см заполняют (при легком постукивании) 3,0 г силикагеля (высота слоя ~7,0 см). Над слоем силикагеля помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1,5—2,0 см и перед использованием промывают содержимое колонки 5,0 мл смеси дихлорметан : диэтиловый эфир (8 : 2).

2.6. Подготовка пробы

Образец массой 20,0 ± 0,1 г помещают в плоскодонную колбу емкостью 200 мл, добавляют 50 мл ацетона, слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане по 5 мин два раза. После этого содержимое колбы фильтруют через складчатый бумажный фильтр белая лента в делительную воронку емкостью 500 мл. К остатку образца, находящемуся в колбе, приливают 50 мл ацетона и процедуру экстрагирования и фильтрования повторяют.

При использовании аппарата для встряхивания в колбу с образцом вносят 80 мл ацетона и встряхивают в течение 30 мин. Содержимое

колбы фильтруют через складчатый бумажный фильтр белая лента в делительную воронку емкостью 500 мл. Внутренние стенки колбы с образцом ополаскивают 20 мл ацетона и экстрагент фильтруют.

К объединенному фильтрату в делительную воронку добавляют 250 мл бидистиллированной воды, 25 мл насыщенного водного раствора натрия хлорида и 25 мл дихлорметана. Воронку встряхивают в течение 1 мин и после 5-ти минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия (толщина слоя – 1,0—1,5 см), помещенный на бумажный фильтр синяя лента, в грушевидную колбу (концентратор) емкостью 100 мл. Экстрагирование с использованием 25 мл дихлорметана повторяют еще раз. Водно-ацетоновый слой отбрасывают.

Объединенный дихлорметановый экстракт упаривают на ротационном испарителе досуха при температуре водяной бани 40 °С. Остаток в колбе (концентраторе) перерастворяют 3 мл дихлорметана и переносят его для очистки в подготовленную колонку с силикагелем. Метрибузин элюируют двумя объемами по 5,0 мл смеси дихлорметан:диэтиловый эфир (8 : 2), собирая элюат в коническую пробирку емкостью 15 мл. Элюат упаривают досуха в токе азота. Сухой остаток растворяют в 1 мл ацетона (при использовании ТИД и ПФД) или в 5 мл ацетона (при использовании ДЭЗ) и анализируют его на содержание метрибузина по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.1. При использовании набивной колонки

Газовый хроматограф «Цвет-560» с ТИД, ПФД или ДЭЗ (ДПР).

Колонка хроматографическая набивная размером 1 м × 3 мм (внутренний диаметр) с неподвижной фазой 5 % SE – 30 на хроматоне N – Super, 0,125—0,16 мм

Показания электрометра – 8×10^9

Скорость движения ленты самописца – 0,25 см/мин

Температура испарителя – 250 °С

Температура колонки – 200 °С

Температура детектора – 350 °С (для ТИД, ДЭЗ), 250 °С (для ПФД)

Скорость потока газа-носителя (азот) – 30 $см^3$/мин

Скорость водорода и воздуха к ТИД – 15 и 300 $см^3$/мин соответственно, к ПФД – 60 и 250 $см^3$/мин соответственно

Объем вводимой пробы – 1—2 мкл

Время удерживания метрибузина – 4,0 ± 0,1 мин

Предел детектирования – 0,05 нг для ДЭЗ (ДПР), 0,5 нг для ТИД и 1,0 нг для ПФД.

Линейный диапазон детектирования – 0,1—1,0 нг для ДЭЗ (ДПР), 0,5—10 нг для ТИД и 1,0—10 нг для ПФД-сера.

2.7.2. При использовании капиллярной колонки

Газовый хроматограф с ТИД, ПФД или ДЭЗ.

Колонка хроматографическая капиллярная размером 5 м × 0,53 мм (внутренний диаметр) с неподвижной фазой НР-1 (типа SE – 30), 2,65 мкм.

Температура испарителя – 250 °С.

Температура колонки с программированием при использовании ТИД или ДЭЗ от 60 °С (1 мин) до 260 °С (15 мин) со скоростью 10 °С/мин; при использовании ПФД-сера от 160 °С (1 мин) до 260 °С (15 мин) со скоростью 10 °С/мин.

Температура детектора – 300 °С (для ТИД, ДЭЗ), 200 °С (для ПФД).

Скорость потока газа-носителя (гелий) – 10 $см^3$/мин.

Скорость водорода и воздуха к ТИД – 30 и 300 $см^3$/мин соответственно, к ПФД – 90 и 200 $см^3$/мин соответственно, дополнительного газа (гелий) к ТИД – 60 $см^3$/мин, дополнительного газа (азот) к ДЭЗ – 40 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы – 1 мкл.

Время удерживания метрибузина при использовании ТИД или ДЭЗ 14,4 ± 0,1 мин, при использовании ПФД – 4,5 ± 0,1 мин.

Предел детектирования – 0,02 нг для ДЭЗ, 0,2 нг для ТИД и 0,5 нг для ПФД.

Линейный диапазон детектирования – 0,05—1,0 нг для ДЭЗ, 0,2—10 нг для ТИД и 0,5—10 нг для ПФД.

2.7.3. Обработка результатов анализа

Содержание метрибузина рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V}{H_o \cdot m}, \text{ где}$$

X – содержание метрибузина в пробе, мг/кг;

H_1 – высота (площадь) пика образца, мм ($мм^2$);

H_o – высота (площадь) пика стандарта, мм ($мм^2$);

A – концентрация стандартного раствора метрибузина, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m – масса анализируемой части образца (г).

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила техники безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами и сжатыми газами, а также требования, изложенные в документации на приборы.

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

В. И. Долженко, П. А. Тарарин, Т. А. Маханькова, Н. А. Ермолова (Всесоюзный научно-исследовательский институт защиты растений (Санкт-Петербург).

gost.e-ecolog.ru