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 3
Часть 4
МУК 4.1.1399—4.1.1403—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 3
Часть 4
МУК 4.1.1399—4.1.1403—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.—56 с.—Вып. 3.—Ч. 4.

ISBN 5—7508—0597—2

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 24 июня 2003 г.

4. Введены с 30 июня 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

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

Подписано в печать 19.04.06

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,5

Тираж 500 экз. Заказ 20
(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 тиаклоприда в воде, почве и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1399—03 4

Определение остаточных количеств фипронила и его метаболита фипронил-сульфона (мв 46136) в воде, почве, клубнях картофеля, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1400—03 13

Измерение концентраций фипронила в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.14001—03 24

Определение остаточных количеств флумиоксазина в воде, почве, семенах и масле сои, зеленой массе и зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1402—03 34

Определение остаточных количеств хлоримурон–этила в воде, почве, семенах и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1403—03 48

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра
здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
24 июня 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций фипронила в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1401—03

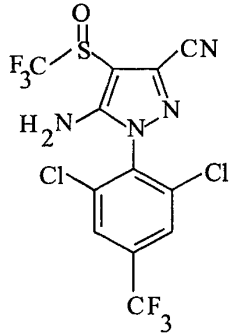
1. Вводная часть

Фирма-производитель: Рон-Пуленк (Франция).

Торговое название: Регент.

Название действующего вещества по ИСО: Фипронил.

Название по ИЮПАК: Фипронил – (±)-5-амино-1-(2,6-дихлор-α,α,α-трифтор-п-толил)-4-трифторметилсульфинил-пиразол-3-карбонитрил.



Эмпирическая формула: $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$.

Молекулярная масса: 437,2.

Вещество с плесневым запахом.

Давление насыщенного пара $3,7 \times 10^{-4}$ mPa при 20 °С.

Температура плавления: 195,5—203,0 °С.

Растворимость (г/100 мл): дихлорметан – 2,23, ацетон – 54,59, этилацетат – 26,49, гексан – 0,003 (28 мг/л), метанол – 13,75, 1-октанол – 1,22, вода – 1,9—2,4 мг/л (независимо от pH). Фипронил термически стабилен, не разрушается в присутствии металлов. Гидролитически стоек в водной среде при pH 5—7; при pH 9 гидролизуется на 50 % за 28 дней.

В растениях соединение в результате окисления метаболизируется до фипронил-сульфона. В почве в период 30 и более дней наряду с сульфоном образуется соответствующий сульфид в результате восстановления сульфоксидной группы, а также амид за счет гидролиза нитрильной группы.

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,0002 мг/кг/сутки; ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,1 мг/м^3.

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

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении фипронила методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации ионов.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием аэрозоля на бумажные фильтры «синяя лента».

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 интенсивной технологии выращивания картофеля.

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

Число параллельных определений – 10.

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 0,05 нг.

Предел обнаружения в воздухе – 0,002 мг/м^3 (при отборе 25 л воздуха).

Диапазон определяемых концентраций – 0,002—0,016 мг/м^3.

Среднее значение определения – 93,65 %.

Стандартное отклонение (S) – 10,1 %.

Относительное стандартное отклонение (DS) – 3,19 %.

Доверительный интервал среднего – 7,21 %.

Суммарная погрешность измерения не превышает 17 % .

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Фипронил с содержанием д.в. 99,2 %	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-4326—76
Газохром Q с 5 % OV-210 (0,12—0,16 мм), Хемапол	
Хромосорб W-HD с 3 % OV-101 (0,12—0,16 мм)	
Фильтры бумажные «синяя лента», предварительно промытые ацетоном	

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Аспирационное устройство достаточной разрешающей способности (тип ЭА-1)	ТУ 25-11-1414—78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 34104—80Е
Испаритель ротационный вакуумный ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917-74
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Колбы мерные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 1770—74
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 1 м, с внутренним диаметром 2—3 мм	
Палочки стеклянные	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью 0,1 и 1 мл	ГОСТ 20292—74
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Фильтродержатель	
Хроматограф газовый «Цвет» или аналогичный, снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов или ЭЗД с пределом детектирования по Линдану 4×10 г/см^3	
Цилиндры мерные, вместимостью 10 мл	ГОСТ 1770—74Е

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».

В течение 15 мин последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух с объемным расходом 5,0 дм^3/мин аспирируют в течение 5 мин через фильтр «синяя лента».

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике при температуре 6 ± 2 °С в течение 15 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (5 % OV-210 на Газохроме Q) 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

Стандартный раствор фипронила с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г вещества в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике до 3 месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,5 мкг/мл готовят из стандартного раствора соответствующим последовательным разбавлением ацетонитрилом. Растворы хранят в холодильнике при 6 ± 2 °С не более 30 дней.

2.5.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика на определение фипронила в инжектор хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора с концентрацией 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 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 фипронила в пробе в нг.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл ацетона, оставляют на 4—5 мин, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 45 °С до объема 1—2 мл. Оставшийся растворитель отдувают током теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 мл ацетонитрила и 1 мкл полученного раствора анализируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Цвет-570», с детектором постоянной скорости рекомбинации. Неподвижная фаза – 5 % OV-210 на Газохроме Q (0,12—0,16 мм).

Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм.

Рабочая шкала электрометра – 64 × 10 Ом.

Скорость движения ленты самописца – 240 мм/ч.

Температура термостата колонки – 200 °С, детектора – 320 °С испарителя – 280 °С.

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

Объем вводимой пробы – 1 мкл.

Абсолютное время удерживания – 4 мин 30 с.

Линейный диапазон детектирования 0,05—0,4 нг.

Альтернативная хроматографическая фаза.

Неподвижная фаза – 3 % OV-101 на Хромосорбе W-HD (0,12—0,16 мм).

Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм.

Рабочая шкала электрометра – 128 × 10 Ом.

Скорость движения ленты самописца – 240 мм/ч.

Температура термостата колонки – 190 °С, детектора – 320 °С, испарителя – 270 °С.

Скорость газа-носителя (азот) – 30 мл/мин.

Объем вводимой пробы – 1 мкл.

Абсолютное время удерживания – 1 мин 58 с.

Линейный диапазон детектирования – 0,02—0,4 нг.

Среднюю высоту пика вычисляют из результатов 3 последовательных вводов пробы в испаритель хроматографа. Образцы, дающие пики, большие чем стандартный раствор с концентрацией 0,4 мкг/мл, разбавляют ацетонитрилом.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание Фипронила в воздухе рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$C = \frac{A \cdot B}{b \cdot V}, \text{ где}$$

C – содержание Фипронила в воздухе, мг/м^3;

A – количество вещества, найденное по градуировочному графику в анализируемом объеме пробы, нг;

B – общий объем пробы для хроматографирования, мл;

b – объем пробы, вводимой в хроматограф, мкл;

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

$$V_{20} = 0{,}383\frac{P}{273+T}\,u\,t\text{, где}$$

T – температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), °С,

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.

u – расход воздуха при отборе пробы, $дм^3$/мин,

t – длительность отбора пробы, мин.

3. Требования техники безопасности

При выполнении измерений концентраций Фипронила в воздухе необходимо соблюдать все необходимые требования безопасности при работе в химических лабораториях в соответствии с «Правилами устройств, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемиологического режима и личной гигиены при работе в лечебных и санитарно-эпидемиологических учреждениях системы МЗ СССР» (№ 2455–81 от 20.10.81), а также требования, изложенные в документации на прибор.

4. Разработчики

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

Московская сельскохозяйственная академия им. 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.

Приложение 1

Метрологическая оценка методики измерения концентраций фипронила в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

1. Неисключенная систематическая погрешность (НСП) обусловливается погрешностями: приготовления растворов ($Q_{пр}$); прибора ($Q_п$); построения градуировочного графика ($Q_г$); отбора проб ($Q_{отб}$); измерения концентрации вещества ($Q_{изм}$).

НСП приготовления растворов ($Q_{пр}$), %:

$$Q_{пр} = \pm \sqrt{Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2 + Q_4^2}\ , \text{ где}$$

Q_1 – погрешность чистоты реактивов, %;

Q_2 – погрешность взвешивания, %;

Q_3, Q_4 – погрешности измерения объемов растворов в мерной колбе и пипетке, соответственно, %.

1.1.1. НСП чистоты реактивов Q_1 определяется содержанием д.в. в образце (в соответствии с сертификатом) – 99,2 %

$Q_1 = 0{,}8$ %

1.1.2. НСП взвешивания Q_2 определяется погрешностью аналитических весов.

Взвешивание навески массой 0,010 г на весах типа ВЛА-200 по ГОСТ 13076—69 с ценой деления 0,0001 г приводит к погрешности:

$Q_2 = 0{,}0001 \cdot 100/0{,}01 = 1$ %

1.1.3. НСП измерения объема раствора в мерной колбе вместимостью 100 мл (2-го класса) с погрешностью 0,4 мл (ГОСТ 1770—74); процедура осуществляется 4 раза:

$$Q_3 = \pm\sqrt{4 \cdot (0{,}2)^2} = \pm 0{,}8\ \%$$

1.1.4. НСП измерения объема раствора пипеткой на 1 мл (2 мл), операция осуществляется 4 раза:

$$Q_4 = \pm\sqrt{4 \cdot (0{,}1 \cdot 100)^2} = \pm 2\ \%$$

$$Q_{пр} = \pm\sqrt{(0{,}8)^2 + (1)^2 + (0{,}8)^2 + (2)^2} = \pm 2{,}51\ \%$$

1.2. НСП прибора, обусловленная нестабильностью показаний прибора.

$Q_п = \pm 4$ %

1.3. НСП построения градуировочного графика $Q_г$ рассчитывается на основе экспериментальных данных по всему интервалу концентраций в 6 точках при проведении 5 измерений в каждой точке (выбирается максимальное значение погрешности): $Q_г = 7{,}7$ %

1.4. НСП этапа отбора проб ($Q_{отб}$) составляют погрешности измерения объема воздуха, температуры, давления; погрешности проскока вещества; погрешность хранения отобранных проб воздуха:

1.4.1. НСП измерения объема отобранного воздуха (Q_V) определяется погрешностью аспирационного устройства в соответствии с документацией: $Q_V = \pm 5$ %

1.4.2. НСП измерения температуры (Q_t) определяется половиной цены деления термометра $\pm 0{,}5$ °С: $Q_t = \pm 0{,}5 \cdot 100/(273 + t) = 0{,}17$ % (при 20 °С).

1.4.3. НСП измерения атмосферного давления (Q_p) определяется половиной цены деления барометра $\pm 0{,}065$ кПа: $Q_p = \pm 0{,}065 \cdot 100/101{,}3 = 0{,}06$ % (при давлении 101,3 кПа).

1.4.4. НСП, обусловленная проскоком анализируемого вещества ($Q_{прос}$), измеряется экспериментально при концентрации вещества, близкой к верхней границе определения (0,016 мг/м^3) при отборе 25 л воздуха:

$$Q_{прос} = C_2 \cdot 100/(C_1 + C_2)\ \%,\ \text{где}$$

C_1, C_2 – содержание анализируемого вещества, найденное на 1 и 2 фильтрах, мкг (определяется как среднее из 3 параллельных измерений).

$C_2 = 0$, $Q_{прос} = 0$

1.4.5. НСП измерения концентраций за счет длительности хранения отобранной пробы воздуха:

$$Q_{хр} = (C_o - C_t) \cdot 100/C_o\ \%,\ \text{где}$$

C_o и C_1 – содержание анализируемого вещества, найденное на фильтрах, проанализированных в день отбора пробы и через 15 дней хранения при 4 °С, мкг (определяется как среднее из 10 параллельных измерений):

$Q_{хр} = (0{,}2 - 0{,}188) \cdot 100/0{,}2 = 6$ %

$$Q_{отб} = \pm\sqrt{Q_V^2 + Q_t^2 + Q_p^2 + Q_{прос}^2 + Q_{хр}^2}$$

$Q_{отб} = \pm 7{,}81$ %

1.5. НСП измерения концентраций ($Q_{изм}$) обусловливают: погрешность, связанная с неполнотой экстракции вещества с фильтра; погрешность измерения объема раствора пробы; погрешность измерения аналитических сигналов.

1.5.1. НСП, обусловленная неполнотой экстракции:

$$Q_э = (C_1 - C_2) \cdot 100/C_1\ \%,\ \text{где}$$

C_1 – количество вещества, нанесенное на фильтр, мкг;

C_2 – количество вещества, найденное по градуировочному графику в анализируемом растворе, мкг

$Q_э = 6{,}35$ % (среднее из 4 серий измерений при 6 повторностях).

1.5.2. НСП измерения объема раствора пипеткой вместимостью 1 ± 0,01 мл:

$Q_a = 1$ %

1.5.3. НСП измерения аналитических сигналов $Q_{сигн}$ (высоты пика, мм):

$Q_{сигн} = 0,5 \cdot 100/18,4 = 2,94$ %

1.5.4. НСП измерения объема вводимой пробы за счет отклонения от номинальной вместимости шприца (определяется по паспорту прибора):

$Q_{шпр} = \pm 4$ %

$$Q_{изм} = \pm\sqrt{Q_э^2 + Q_a^2 + Q_{сигн}^2 + Q_{шпр}^2}$$

$Q_{изм} = \pm 8,12$ %

2. Суммарная систематическая погрешность с учетом неисключенной систематической погрешности при $k = 1,1$ и доверительной вероятности $P = 0,95$ определяется по формуле:

$$Q_{сум} = \pm\sqrt{Q_{пр}^2 + Q_п^2 + Q_г^2 + Q_{отб}^2 + Q_{изм}^2}$$

$Q_{сум} = \pm 14,4$ %

3. Определение случайной составляющей погрешности:

№ п/п	Концентрация Фипронила, мг/м^3	C_{10}	Стандартное отклонение, S
1	0,0110		
2	0,0115		
3	0,0089		
4	0,0100		
5	0,0085	0,0099	0,001
6	0,0094		
7	0,0097		
8	0,0113		
9	0,0091		
10	0,0097		

4. Относительное среднее квадратичное отклонение результата измерения:

$$DS = S \cdot 100/(\sqrt{n \cdot C_{10}})\ \%$$

$DS = 3,19$ %

Доверительные границы случайной погрешности результата:

$\varepsilon = t \cdot S$, $\varepsilon = 7,21$ % (при $n = 10$ и $P = 0,95$)

5. Определение суммарной погрешности методики

$Q_{сум}/DS = 14,4/3,19 = 4,51$

Суммарная погрешность результата измерения Δ складывается из неисключенной систематической погрешности и случайной погрешности определения согласно формуле: $\Delta = K \cdot S_{\Sigma}$, где

K – коэффициент, зависящий от соотношения случайной и неисключенной систематической погрешности:

$$S = \pm\sqrt{Q_i^2/3 + (DS)^2}\text{, где}$$

$$\sum(Q_i^2/3) = Q_{пр}^2/3 + Q_n^2/3 + Q_г^2/3 + Q_{отб}^2/3 + Q_{изм}^2/3$$

$$\sum(Q_i^2/3) = 69{,}5$$

$S_г = \pm 8{,}93$

$$K = (\varepsilon + Q_{сум}) / (DS + \sqrt{\sum(Q_i^2/3)})$$

$K = 1{,}87$

$\Delta = \pm 1{,}87 \cdot 8{,}93 = \pm 16{,}7\ \%$ (~17 %)

gost.e-ecolog.ru