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.

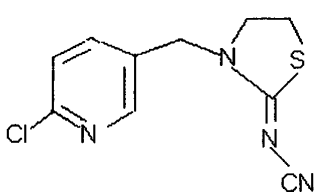
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств тиаклоприда в воде, почве и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1399—03

1. Вводная часть

Фирма-производитель: Байер КропСайенс (Германия).
Торговое название: КАЛИПСО.
Действующее вещество: тиаклоприд (YRC 2894).
N-[3-(6-хлорпиридин-3-илметил)-тиазолидин-2-илиден]-цианамид (ИЮПАК).
[3-[(6-хлор-3-пиридинил)метил]-2-тиазолидинилиден]-цианамид (С.А.).



Эмпирическая формула: $C_{10}H_9ClN_4S$.
Молекулярная масса: 252,8.
Кристаллическое вещество желтоватого цвета без запаха.
Температура плавления: 136 °С.
Давление паров при 20 °С: 3×10^{-7} мПа.
Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log $P = 1{,}25$.

Растворимость (г/л) при 20 °С: вода – 0,185, гептан – менее 0,1, дихлорметан – 160, ацетон – 64, ацетонитрил – 52, 2-пропанол – 3,0, ксилол – 0,3.

Вещество устойчиво к гидролизу и относительно стабильно на свету (DT_{50} более 100 дней).

Тиаклоприд относительно слабо передвигается по почвенному профилю и очень быстро разрушается в почве в аэробных условиях (DT_{50} = 0,4—2,7 дня).

В растениях соединение метаболизируется с очень низкой скоростью.

Тиаклоприд практически нетоксичен для пчел, птиц, дождевых червей, водорослей.

Гигиенические нормативы

ОДК в почве – 0,07 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,004 мг/дм^3; ВМДУ в яблоках – 0,02 мг/кг.

Область применения препарата

Тиаклоприд – инсектицид нервно-паралитического действия, эффективно уничтожает тлю, цветоеда, минеров, трипсов, плодожорку, колорадского жука на хлопчатнике, табаке, картофеле, рисе, овощных культурах, цитрусовых, косточковых и семечковых плодовых в течение вегетационного периода.

2. Методика определения остаточных количеств тиаклоприда в воде, почве и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на определении тиаклоприда методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после извлечения препарата из воды дихлорметаном, из почвы и яблок водным ацетоном, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых при возделывании яблоневых садов.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Таблица 1

Метрологические параметры метода

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$					
	предел обнаружения, мг/дм^3, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S, %	относительное отклонение, %	доверительный интервал среднего, %
Вода	0,0004	0,0004—0,004	85,4	3,6	1,6	± 1,7
Почва	0,02	0,02—0,2	81,2	4,2	1,9	± 2,0
Яблоки	0,02	0,02—0,2	82,8	5,6	2,5	± 2,6

Таблица 2

Полнота определения тиаклоприда в модельных матрицах ($n = 5$)

Матрица	Внесено, мг/дм^3, мг/кг	Открыто, %	Доверительный интервал среднего, %
Вода	0,0004	85,4	± 5,7
	0,0008	86,3	± 3,7
	0,0020	83,9	± 3,3
	0,0040	85,8	± 2,6
Почва	0,02	78,0	± 5,1
	0,04	82,0	± 5,1
	0,10	81,6	± 3,1
	0,20	83,2	± 2,9
Яблоки	0,02	77,0	± 5,7
	0,04	84,2	± 4,3
	0,10	82,3	± 3,8
	0,20	87,7	± 2,7

2.2. Реактивы, растворы, материалы

Тиаклоприд с содержанием д.в. 99,5 % (Байер, Германия)	
Ацетон	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил, ч	ТУ 6-09-3534—82
Вода бидистиллированная	ГОСТ 7602—72
Гексан, ч	ТУ 6-09-3375—78
Кальция хлорид, хч	ГОСТ 4161—77

Калий углекислый, хч	ГОСТ 4221—76
Кислоты серная, хч	ГОСТ 4204—77
Натрий двууглекислый	ГОСТ 83—79
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77
Натрия сульфат безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Фосфора пентоксид, ч	МРТУ 6-09-5759—69
Этилацетат	ГОСТ 22300—76
Элюент № 1 для колоночной хроматографии: смесь гексан–этилацетат (4 : 6, по объему)	
Элюент № 2 для колоночной хроматографии: смесь гексан–этилацетат (2 : 8, по объему)	
Подвижная фаза для ВЭЖХ: смесь ацетонитрил–вода (32,5 : 67,5, по объему)	
Силикагель для адсорбционной хроматографии (Вельм, Германия) 1 степени активности или силикагель КСК (60—100 меш)	
Стекловата	
Целит 535 (2—15 мкм) /Серва, Германия/ или аналогичный	
Фильтры бумажные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором фирмы Altex (США) или аналогичный	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, заполненная Диасорбом 130-С10 CN или Диасорбом 130-С8 Т (АО БиоХимМак, РФ; 119899, Москва, Ленинские горы)	
Шприц для ввода образцов в жидкостный хроматограф	
Весы аналитические типа ВЛР-200	ГОСТ 19401—74
Водоструйный насос	ГОСТ 10696—75
Встряхиватель механический	ТУ 64-1-1081—73
Гомогенизатор	МРТУ 42-1505—63
Ротационный испаритель тип ИР-1М	ТУ 25-11-917—76
Сито с диаметром отверстий 1 мм	
Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147—73
Воронки делительные, вместимостью 100, 250 мл	ГОСТ 25336—82
Воронки для фильтрования, стеклянные	ГОСТ 8613—75

Колба Бунзена	ГОСТ 5614—75
Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 100 и 250 мл	ГОСТ 9737—70
Колбы конические с притертыми пробками, вместимостью 250 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы мерные, вместимостью 25, 50, 100 и 1 000 мл	ГОСТ 1770—74
Колбы грушевидные, вместимостью 100 и 250 мл	ГОСТ 25336—82
Пипетки мерные, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74Е
Пробирки градуированные с притертыми пробками, вместимостью 5 и 10 мл	ГОСТ 10515—75
Цилиндры мерные, вместимостью 50, 100, 250 и 500 мл	ГОСТ 1770—74

2.4. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051–79 от 21.08.79).

Отобранные пробы почвы и яблок хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более трех дней. Для длительного хранения пробы почвы доводят до воздушно-сухого состояния и хранят в холодильнике; пробы яблок хранят до анализа в морозильной камере при температуре –18 °С. Пробы воды хранят при температуре не выше 4 °С в течение 3 дней, при температуре –18 °С в течение месяца.

Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм, а яблоки измельчают.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Гексан встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем гексан последовательно промывают водой, 2 %-ным раствором гидроксида натрия и снова водой, после чего его сушат над гидроксидом натрия и перегоняют.

Ацетонитрил сушат над пентоксидом фосфора и перегоняют; отогнанный растворитель повторно перегоняют над углекислым калием Этилацетат промывают равным объемом 5 %-ного раствора двууглекислого натрия, сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

2.5.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Отмеряют 325 мл ацетонитрила, переносят в колбу на 1 000 мл, добавляют 675 мл бидистиллированной воды, перемешивают, фильтруют, дегазируют.

2.5.3. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ смесью ацетонитрил–вода (32,5 : 67,5, по объему) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 1 мл/мин. Включить детектор и подождать стабилизации базовой линии (5—15 мин).

2.5.4. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор тиаклоприда с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г препарата, содержащего 99,5 % д.в., в ацетонитриле – в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранят в холодильнике при температуре –12 °С не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,04; 0,08; 0,20 и 0,40 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора тиаклоприда соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 2.5.2). Рабочие растворы хранят в холодильнике не более одного дня.

При изучении полноты открывания тиаклоприда в модельных матрицах используются ацетонитрильные растворы вещества.

2.5.5. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 50 мкл рабочего стандартного раствора тиаклоприда с концентрацией 0,04; 0,08; 0,20 и 0,40 мкг/мл. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений и находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации тиаклоприда в растворе в мкг/мл.

2.5.6. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 1,8 см вставляют тампон из стекловаты, закрывают кран и вносят суспензию 5 г силикагеля в 20 мл смеси гексан–этилацетат (2 : 8, по объему). Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают 50 мл смеси гексан–этилацетат (2 : 8, по объему) и 30 мл смеси гексан–этилацетат (5 : 5, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

2.6. Описание определения

2.6.1. Экстракция тиаклоприда

2.6.1.1. Вода. 100 мл предварительно отфильтрованной воды помещают в делительную воронку емкостью 250 мл и обрабатывают 10 мл гексана при встряхивании в течение 1 мин. Гексановый слой отбрасывают и водную фазу экстрагируют дихлорметаном трижды (30 + 30 + 20 мл). Объединенную органическую фазу пропускают через слой безводного сульфата натрия и упаривают на роторном вакуумном испарителе досуха при температуре 30 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 2.6.3.

2.6.1.2. Почва. Навеску (20 г) воздушно-сухой почвы помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 100 мл смеси ацетон–вода (3 : 1, по объему) и суспензию перемешивают в течение 30 мин на аппарате для встряхивания. Добавляют 2 г целита и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают 50 мл смеси ацетон–вода (3 : 1, по объему). Из объединенного экстракта отбирают четвертую часть объема (около 35 мл) раствора, эквивалентную 5 г почвы. Дальнейшую очистку проводят по п.п. 2.6.2 и 2.6.3.

2.6.1.3. Яблоки. К навеске (25 г) измельченного материала добавляют 125 мл смеси ацетон–вода (3 : 1, по объему) и гомогенизируют 3 мин при 10 000 об./мин. К суспензии добавляют 2 г целита и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу на 250 мл. Остаток на фильтре промывают 50 мл указанного выше водного ацетона. Из объединенного экстракта отбирают пятую часть объема раствора (около 35 мл), эквивалентную 5 г растительной ткани. Дальнейшую очистку проводят по п.п. 2.6.2 и 2.6.3.

2.6.2. Очистка экстракта

Отобранные аликвоты растительного (из п. 2.6.1.3) и почвенного (из п. 2.6.1.2) экстрактов упаривают до объема 5—7 мл на роторном испарителе при температуре 30 °С. Водный остаток переносят в делительную воронку вместимостью 100 мл, приливают 20 мл бидистиллированной воды, 5 мл гексана и смесь встряхивают в течение 1 мин. Органический слой отбрасывают. Водную фазу трижды обрабатывают дихлорметаном (30 + 30 + 20 мл) при встряхивании. Объединенный дихлорметановый экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30 °С.

2.6.3. Очистка на колонке с силикагелем

Остаток в колбе, полученный при упаривании экстракта воды (п. 2.6.1.1) или очищенных по п. 2.6.2 экстрактов яблок и почвы, количественно переносят тремя 1-мл порциями смеси гексан–этилацетат (5 : 5, по объему) в подготовленную хроматографическую колонку (п. 2.5.6). Колонку промывают 30 мл смеси гексан–этилацетат (4 : 6, по объему), которые отбрасывают. Тиаклоприд элюируют 50 мл смеси гексан–этилацетат (2 : 8, по объему) и собирают элюат в грушевидную колбу емкостью 100 мл. Раствор упаривают досуха на роторном испарителе при температуре 30 °С. Сухой остаток экстракта воды растворяют в 1 мл, а остаток экстрактов яблок и почвы в 2,5 мл подвижной фазы для ВЭЖХ (п. 2.5.2) и анализируют на содержание тиаклоприда по п. 2.7.

Примечание. При использовании новой партии сорбента или растворителей проводится проверка хроматографического поведения тиаклоприда на колонке с силикагелем.

2.7. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Altex (США).

Колонка стальная длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Диасорб 130-С10 CN, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (32,5 : 67,5, по объему).

Скорость потока элюента: 0,7 мл/мин.

Рабочая длина волны: 242 нм.

Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 50 мкл.

Время выхода тиаклоприда: около 6 мин.

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

Образцы, дающие пики большие чем стандартный раствор с концентрацией 0,4 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

Альтернативная неподвижная фаза: Диасорб 130-С8 Т.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (25 : 75, по объему).

Время выхода: 5,4 мин.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание тиаклоприда рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 A V}{H_0 m}$$, где

X – содержание тиаклоприда в пробе, мг/кг или мг/дм^3;

H_1 – высота пика образца, мм;

H_0 – высота пика стандарта, мм;

A – концентрация стандартного раствора тиаклоприда, мкг/мл;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

m – масса или объем анализируемой части образца, г или мл (для воды – 100 мл; для почвы и яблок – 5 г).

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами.

4. Контроль погрешности измерений

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

5. Разработчики

Дубовая Л. В., Талалакина Т. Н., Макеев А. М.

ВНИИ фитопатологии, 143050 Московская обл., Большие Вяземы, тел. 592-92-20.

gost.e-ecolog.ru