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 5
МУК 4.1.1404—4.1.1407—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 5
МУК 4.1.1404—4.1.1407—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.—40 с.—Вып. 3.—Ч. 5.

ISBN 5—7508—0653—7

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 в действие с 30 июня 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

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

Подписано в печать 21.08.06

Формат 60x88/16 Печ. л. 2,5

Тираж 500 экз. Заказ 29
(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 гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел. 952-50-89

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

Содержание

Определение остаточных количеств бета-циперметрина в воде, семенах рапса, рапсовом масле, зерне и зеленой массе кукурузы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1404—03 4

Определение остаточных количеств метрибузина в воде, почве, клубнях картофеля, плодах томатов, зерне кукурузы, семенах и масле сои методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1405—03..... 12

Измерение концентраций абамектина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1406—03 24

Измерение концентраций бупрофезина методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1407—03 33

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

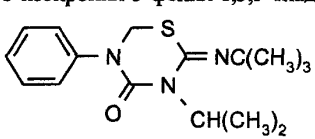
Измерение концентраций бупрофезина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1407—03

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны массовой концентрации бупрофезина в диапазоне 0,05—1,0 мг/м^3.

Бупрофезин – действующее вещество препарата АППЛАУД, СП (250 г/кг), фирма-производитель «Нихон Нояку», Япония.

2-трет-бутиламино-3-изопропил-5-фенил-1,3,5-тиадиазин-4-он (IUPAC)



Эмпирическая формула $C_{16}H_{23}N_3OS$.

Молекулярная масса 224,7.

Белое кристаллическое вещество, не имеет запаха. Температура плавления 104,5—105,5 °С. Давление паров при 25 °С: 1,25 мПа. Растворимость в органических растворителях при 25 °С (г/дм^3): этанол – 80; хлороформ – 520; ацетон – 240; гексан – 20, бензол – 370, толуол – 320. Растворимость в воде при 25 °С: 0,9 мг/дм^3.

Стабилен в кислой и щелочной средах, устойчив к нагреванию и свету. Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля и паров.

Область применения препарата

Бупрофезин – инсектицид и акарицид, рекомендуемый против белокрылки, щетовок и клеща на овощных культурах закрытого грунта.

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны – 0,1 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью (δ), не превышающей 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения

Измерения концентраций бупрофезина выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) или термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование бупрофезина из воздуха осуществляют с использованием последовательно соединенных бумажного фильтра «синяя лента» и поглотителя, содержащего этиловый спирт.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы – 0,5 нг (ДПР), 2 нг (ТИД).

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет-500 М» с термоионным детектором (ТИД), имеющим предел детектирования по азоту в азобензоле $1,5 \times 10^{-12}$ г/см^3 или детектором постоянной скорости рекомбинации с пределом детектирования по линдану 4×10^{-14} г/см^3	ГОСТ 26703
Микрошприцы типа МШ-1М, вместимостью 1 мм^3	ТУ 2.833.105
Аспирационное устройство ОП-442 ТЦ ИРМБ	418.311.001 ТО
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 215—73Е
Мерные колбы, вместимостью 50 и 100 см^3	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Бупрофезин с содержанием действующего вещества 99,7 % (фирмы «Нихон Нояку», Япония)	
Азот осч, из баллона	ГОСТ 9293

Ацетон, чда	ГОСТ 2603
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166
Хроматон N-AW-HMDS (0,16—0,20 мм) с 5 % SE-30, Хемапол, Чехия	
Хроматон N-AW (0,125—0,16 мм) с 5% SE-30, Хемапол, Чехия	
Этиловый спирт, ректификованный	ГОСТ Р 51652

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства

Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 10394
Поглотительные приборы с пористой пластинкой № 1 или Рихтера	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917—76
Стаканы химические, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Стеклянные палочки	
Фильтродержатели пластмассовые, диаметром 18—20 мм	
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 или 2 м, внутренним диаметром 3 мм	

Допускается применение другого оборудования и хроматографических колонок с аналогичными техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности не более 80 %.
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление стандартных растворов бупрофезина, подготовку хроматографической колонки и бумажных фильтров для отбора проб, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление стандартных растворов

7.1.1. Исходный раствор бупрофезина для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г бупрофезина, растворяют в 50—70 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.1.2. Рабочие растворы №№ 1—7 для градуировки (концентрации 0,5—10,0 мкг/см^3)

В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 вносят по 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 исходного стандартного раствора (п. 7.1.1) с концентрацией 100 мкг/см^3, доводят объем до метки ацетоном. Получают растворы №№ 1—5 с 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10 мкг/см^3. Для приготовления растворов №№ 6 и 7 с концентрациями 20 и 40 мкг/см^3 в мерные колбы вместимостью 25 см^3 вносят 5 и 10 см^3 исходного стандартного раствора (п. 7.1.1) с концентрацией 100 мкг/см^3, соответственно, доводят объем до метки ацетоном. Растворы хранятся в холодильнике в течение недели.

7.2. Подготовка бумажных фильтров

Бумажные фильтры «синяя лента» промывают дважды ацетоном, помещая в емкость с растворителем, сушат. Для проверки чистоты неэкспонированный фильтр подвергают экстракции (трижды по 10 см^3 ацетона), после упаривания экстракта остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и анализируют по п. 7.5.1. При наличии пиков, время выхода которых совпадает с временем удерживания бупрофезина, процедуру промывки повторяют.

7.3. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Воздух с объемным расходом 1—2 $дм^3$/мин аспирируют в течение 15—20 мин через последовательно соединенные фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель, и поглотитель, содержащий 5 $см^3$ этилового спирта.

Для измерения концентрации бупрофезина на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 10 $дм^3$ (ДПР) или 40 $дм^3$ (ТИД) воздуха.

Срок хранения в холодильной камере при 4 °С отобранных проб (фильтры помещены в закрытые бюксы или полиэтиленовые пакеты) – 10 дней.

7.4. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки

Готовую насадку (Хроматон N-AW-DMCS или Хроматон N-AW с 5 % SE-30) засыпают в стеклянную колонку длиной 1 или 2 м (соответственно), уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 280 °С в течение 10—12 ч.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной калибровки на градуировочных растворах бупрофезина. Она выражает зависимость высоты пика (мм) от концентрации бупрофезина в растворе (мкг/$см^3$) и строится с использованием стандартных растворов №№ 1—7, приготовленных по п. 7.1.2. При проведении измерений с использованием ДПР в испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ градуировочных растворов №№ 1—5 и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1.1. При проведении измерений с использованием ТИД в испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ градуировочных растворов №№ 3—7 и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1.2.

7.5.1. Условия хроматографирования

7.5.1.1. Хроматограф газовый серии «Цвет-500» с детектором постоянной скорости рекомбинации.

Хроматографическая колонка длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хроматон N-AW с 5 % SE-30 (0,125—0,16 мм),

Температура термостата колонки – 260 °С

детектора – 320 °С

испарителя – 270 °С

Скорость газа-носителя (азота) – 30 ± 2 $см^3$/мин

Рабочая шкала электрометра – 8×10^{10} ом
Скорость движения ленты самописца – 240 мм/ч
Объем вводимой пробы – 1мм^3
Ориентировочное время удерживания бупрофезина – 4 мин 42 с.
Линейный диапазон детектирования: 0,5—10,0 нг

7.5.1.2. Альтернативные условия хроматографирования

Хроматограф газовый серии «Цвет-500» с термоионным детектором.
Хроматографическая колонка длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хроматон N-AW-HMDS с 5 % SE-30 (0,16—0,20 мм).
Температура термостата колонки – 210 °С;
детектора – 380 °С;
испарителя – 240 °С.
Скорость газа-носителя (азота) – 30 ± 1 см^3/мин.
Расход водорода – 10 ± 0,5 см^3/мин.
Расход воздуха – 120 ± 2 см^3/мин.
Рабочая шкала электрометра – 32×10^9 Ом.
Скорость движения ленты самописца – 240 мм/ч.
Объем вводимой пробы – 1 мм^3.
Ориентировочное время удерживания бупрофезина – 2 мин 52 с.
Линейный диапазон детектирования: 2—40,0 нг.

Градуировочную характеристику контролируют ежедневно по 2-м стандартным растворам различной концентрации. Если высоты хроматографических пиков отличаются более чем на ± 10 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

8. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 см^3 и экстрагируют трижды порциями ацетона по 10 см^3 в течение 10 мин, периодически перемешивая. Объединенные экстракты и растворы из поглотительных сосудов сливают через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре, в конусную химическую воронку, в грушевидные отгонные колбы, при этом поглотители трижды промывают этиловым спиртом порциями по 5 см^3, фильтры отжимают стеклянной палочкой. Раствор упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона, хроматографируют в условиях, указанных в пп. 7.5.1.1 или 7.5.1.2.

Осуществляют не менее двух параллельных вводов пробы в инжектор хроматографа. Концентрацию бупрофезина в хроматографируемом растворе устанавливают по градуировочной характеристике.

Образцы, дающие пики, большие чем стандартный раствор с концентрацией 10,0 (измерение по п. 7.5.1.1) или 40 мкг/см^3 (измерение по п. 7.5.1.2), разбавляют ацетоном.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию бупрофезина в пробе воздуха, X, мг/м^3 рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot W}{V_{20}}, \text{ где}$$

X – содержание бупрофезина в пробе воздуха, мг/м^3;

C – концентрация бупрофезина в хроматографируемом растворе, установленная по градуировочной характеристике, мкг/см^3;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

V_{20} – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм^3.

$$V_{20} = \frac{0{,}386\ P\ u\ t}{273 + T}, \text{ где}$$

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.

Если пробоотборное устройство фиксирует объем воздуха (V, дм^3), в вышеприведенной формуле произведение ut заменяется на V.

10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\overline{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d): $|X_1 - X_2| \le d$.

$$d = d_{отн} \frac{\overline{X}}{100}, \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

d – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3;

$d_{отн.}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 15 %).

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, %, $P = 0{,}95$ или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, $P = 0{,}95$, где

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100}, \text{ мг/м}^3$$

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

11. 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»

12. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н Е., Волчек С. И. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.); Мурашко С. В., Чмиль В. Д., Морару Л. Е. (Институт здоровья им. Л И. Медведя МЗ Украины, г. Киев).

gost.e-ecolog.ru