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

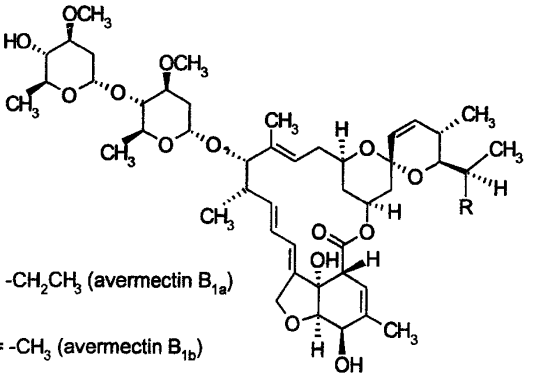
Измерение концентраций абамектина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны

Методические указания МУК 4.1.1406—03

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны массовой концентрации абамектина в диапазоне 0,01—0,25 мг/м^3.

Абамектин – действующее вещество препарата Вертимек, фирма-производитель «Сингента» (Швейцария).

Смесь 5-О-деметилавермектина A_{1a} (авермектин B_{1a}) и 5-О-деметил-25-де(1-метилпропил)-25-(1-метилэтил)авермектина A_{1a} (авермектин B_{1b}) в соотношении 4 : 1 (С.А.).



(i) R = -CH_2CH_3 (avermectin B_{1a})

(ii) R = -CH_3 (avermectin B_{1b})

Авермектин B_{1a} – $C_{48}H_{72}O_{14}$, молекулярная масса 873,1.

Авермектин B_{1b} – $C_{47}H_{70}O_{14}$, *молекулярная масса* 859,1.

Кристаллическое вещество белого или желтовато-белого цвета, без запаха. Температура плавления: 150—155 °С (с разложением). Давление паров при 20 °С: менее 20 нПа. Растворимость в органических растворителях при 21 °С (г/л): ацетон – 100; метанол – 19,5; этанол – 20; хлороформ – 25; циклогексан – 6. Растворимость в воде при 20 °С – 7—10 мкг/л. Вещество не гидролизуется в водном растворе при pH 5—9.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль.

Область применения препарата вертимек

Препарат изготовляется в виде эмульгоконцентрата, содержащего 1,8 % абамектина. Он может применяться в качестве инсектоакарицида широкого спектра действия для уничтожения членистоногих, включая клещей и насекомых, на хлопчатнике, картофеле, табаке, сое, яблонях, грушах, овощных и декоративных культурах в течение вегетационного периода. Вертимек проходит регистрационные испытания в России и странах СНГ с нормой расхода 300—750 мл/га на картофеле и в яблоневых садах.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Измерения концентраций абамектина выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с флуоресцентным детектором после превращения абамектина во флуорогенное производное.

Концентрирование абамектина из воздуха осуществляют на бумажные фильтры «синяя лента», экстракцию с фильтра проводят этанолом.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

Определению не мешают компоненты препаративной формы, а также пестициды, применяемые при возделывании яблонь, картофеля и декоративных культур.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с флуоресцентным детектором

Весы аналитические ВЛА-200 ГОСТ 24104

Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург)	
или аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414-78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные, вместимостью 5 или 10 $см^3$	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности, вместимостью 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Абамектин (смесь 0,893 % авермектина B_{1a} и 0,044 % авермектина B_{1b} в глицерине (Мерк Ко., США)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
Этиловый спирт (этанол)	ГОСТ Р 51652
1-N-метилимидазол, puriss. for DNA synthesis, ≥ 99 %, Fluka	
Трифторуксусный ангидрид, purum, ≥ 98,0 % (GC), Fluka	

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 10394
Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696

Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917—74
Стаканы химические, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737
Хроматографическая колонка стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Диасорб-130-$С_8$Т, зернением 8 мкм (АО БиоХим-Мак, РФ; 119899 г. Москва, Ленинские горы)	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа, вместимостью 50—100 $мм^3$	

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

4. Требования безопасности

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

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 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 жидкостном 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 и относительной влажности не более 80 %.

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят очистку ацетонитрила (при необходимости), подготовку подвижной фазы для ВЭЖХ, приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 950 $см^3$ метанола, добавляют 50 $см^3$ бидистиллированной или деионизированной воды, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление реактива для дериватизации

Смешивают трифторуксусный ангидрид и свежеперегнанный ацетонитрил в объеме 1 : 2. Реактив годен к употреблению в течение рабочего дня.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. Исходный раствор абамектина для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,011 г абамектина, доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают. Раствор можно хранить в морозильной камере не более 2 месяцев (температура не выше –10 °С).

Растворы №№ 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

7.5.2. Раствор № 1 абамектина для градуировки (концентрация 1 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного стандартного раствора абамектина с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.5.1), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в морозильной камере в течение 10-ти дней.

7.5.3. Рабочие растворы № 2—5 абамектина для градуировки (концентрация 0,01—0,1 мкг/см^3)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 стандартного раствора № 1 с концентрацией 1 мкг/см^3 (п. 7.5.2), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией абамектина 0,01; 0,02; 0,05 и 0,10 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в морозильной камере не более 2 недель.

7.6. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». В течение 15 мин последовательно отбирают 7 проб, для чего воздух аспирируют в течение 2 мин с объемным расходом 2 дм^3/мин через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре не выше –10 °С – 5 дней.

7.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты пика от концентрации абамектина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам флуорогенного производного абамектина для градуировки.

Для построения градуировочной характеристики в градуированные пробирки вместимостью 5 см^3 вносят по 1 см^3 каждого из 4 рабочих растворов абамектина №№ 2—5 и проводят их дериватизацию по п. 8.2.

В инжектор хроматографа вводят по 50 мм^3 каждого полученного раствора флуорогенного производного абамектина и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.7.1. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

7.7.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

жидкостной хроматограф с флуоресцентным детектором;

колонка стальная длиной 15 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Диасорб-130-C_8Т, зернением 8 мкм;

температура колонки: комнатная;

подвижная фаза: метанол–вода (95 : 5, по объему);

скорость потока элюента: 1,5 $см^3$/мин;

длина волны: возбуждение – 365 нм,

эмиссия – 470 нм;

чувствительность детектора: 2;

объем вводимой пробы: 50 $мм^3$;

ориентировочное время выхода флуорогенного производного абамектина: 6,6—7,3 мин;

линейный диапазон детектирования: 0,5—5,0 нг.

Образцы, дающие пики, большие чем стандартный раствор абамектина с концентрацией 0,1 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой (подготовленной по п. 7.2).

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2 стандартных растворов различной концентрации. Если значения высоты отличаются более чем на 12 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

8. Выполнение измерений

8.1. Экстракция абамектина

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, заливают 10 $см^3$ этанола, выдерживают 4—5 минут, периодически перемешивая. Растворитель сливают в мерный цилиндр, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр затем повторно обрабатывают порцией этанола объемом 10 $см^3$.

Объединенный экстракт доводят этанолом до объема 20 $см^3$, отбирают аликвоту 5 $см^3$, переносят в грушевидную колбу и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 30 °С досуха, остаток подвергают дериватизации по п. 8.2.

8.2. Получение флуорогенного производного абамектина

Сухой остаток, полученный по п. 8.1, растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, приливают 0,1 $см^3$ 1-N-метилимидазола и содержимое перемешивают. Смесь охлаждают до 0—5 °С (лед с водой), добавляют по каплям

0,3 см^3 реактива для дериватизации, подготовленного по п. 7.4, перемешивают и выдерживают в течение 10 мин при комнатной температуре. К полученной смеси добавляют 3,6 см^3 ацетонитрила (общий объем раствора 5 см^3) и 50 мм^3 полученного раствора анализируют по п. 7.7.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают высоту пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию абамектина в хроматографируемом растворе.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы – экстракта неэкспонированного фильтра.

9. Обработка результатов измерений

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

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

C – концентрация абамектина в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной высоты хроматографического пика, 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.

Примечание. Идентификация и расчет концентрации абамектина в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

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

Макеев А. М., Чверткина Л. В., Чкаников Д. И. (ВНИИ фитопатологии); Юдина Т. В., Федорова Н. Е. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана).

gost.e-ecolog.ru