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.

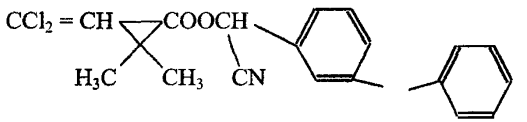
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств бета-циперметрина в воде, семенах рапса, рапсовом масле, зерне и зеленой массе кукурузы методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1404—03

1. Вводная часть

Торговое наименование: Кинмикс.
Фирма-призводитель: Агро-Кеми КФТ (Венгрия).
Действующее вещество: бета-циперметрин.
Структурная формула:



RS-α циано-3-феноксибензил (IRS)-cis-, trans-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-метилциклопропанкарбоксилат. *Соотношение цис-, транс-изомеров* – 40 : 60.

Эмпирическая формула: $C_{22}H_{19}Cl_2N_1O_3$.

Молекулярная масса: 416,3.

Белый порошок без запаха.

Температура плавления 63—64 °С.

Растворимость в воде 93,4 мкг/л (pH 7, 25 °С).

Растворимость в органических растворителях (мг/мл, 20 °С): изопропанол – 11,5; ксилол – 349,8; дихлорметан – 387,8; ацетон – 2102,0; этилацетат – 1427,0; петролейный эфир – 13,1.

Стабильность: стабилен до 150 °С; на воздухе и при солнечном освещении; в нейтральной и слабокислой среде, гидролизуется в сильнощелочной среде.

Гигиенические нормативы: вода – 0,006 мг/л; кукуруза – 0,05 мг/кг; рапс – 0,1 мг/кг.

Область применения: бета-циперметрин – контактно-кишечный инсектицид широкого спектра действия из группы синтетических пиретроидов.

2. Методика определения бета-циперметрина в воде, семенах рапса, рапсовом масле, зерне и зеленой массе кукурузы методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении бета-циперметрина с помощью газожидкостной хроматографии при использовании детектора с постоянной скоростью рекомбинации ионов после экстракции бета-циперметрина органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением действующего вещества между несмешивающимися фазами, а также на колонке с оксидом алюминия.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии других пестицидов, применяемых при возделывании зерновых и масличных культур.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Метрологическая характеристика метода представлена в табл.

Таблица

Метрологические и статистические показатели ($p = 0,95$, $n = 24$, $m = 4$)

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/л, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/л, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Вода	0,003	0,003—0,03	90,4	7,9	3,2
Семена рапса	0,025	0,025—0,25	77,7	6,6	2,6
Рапсовое масло	0,050	0,050—0,50	78,1	5,9	2,4
Зерно кукурузы	0,025	0,025—0,25	78,7	6,1	2,4
Зеленая масса кукурузы	0,025	0,025—0,25	76,5	6,5	2,6

2.2. Реактивы, материалы и оборудование

2.2.1. Реактивы и материалы

Бета-циперметрин, аналитический (97,5 %)	
Ацетонитрил, осч	
Ацетон, осч, 9-5ОП-2	ТУ 2633-004-11291058—94
Бензол, хч	ГОСТ 5955—75
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-4521—77
Натрия сульфат, хч, свежепрокаленный	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Неподвижная фаза для ГЖХ: 3 % OV-17 на Inerton-Super (0,160—0,200 мм), Хемапол, Чехия; 5 % SE-30 на Gas-Chrom Q (80—100 меш.); 3 % OV-1 на Inerton-Super	
Оксид алюминия для хроматографии, нейтральный, по Брокману II ст.	
Хлороформ медицинский	ГОСТ 20015—74
Этилацетат	ГОСТ 22300—76
Азот газообразный, осч	ТУ-6-16-40-14—88
Бумага фильтровальная	ТУ 6091678—86
Вата, силанизированная, стеклянная, осч, Serva	

2.2.2. Приборы, аппаратура и посуда

Газовый хроматограф «Цвет-550М», модель 560 или аналогичный с детектором постоянной рекомбинации ионов	
Колонка металлическая, длиной 0,65 м и диаметром 3 мм	
Микрошприц МШ-10 или аналогичный	ТУ-833-106
Алонж прямой с отводом для вакуума, шлиф 14/23 – 14/23, кат. № 29300, фирма «БиоХимМак СТ»	
Вакуумный роторный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Весы аналитические ВЛР-200 или аналогичные	ГОСТ 19401—74
Весы технические ВЛКТ-500 или аналогичные	ГОСТ 2404—80
Водоструйный насос	ГОСТ 10696—75
Воронки для фильтрования со стеклянным пористым фильтром	ГОСТ 25336—82

Воронки делительные на 250, 500 мл	ГОСТ 25336—82Е
Встряхиватель механический	ТУ 64-1-1081—73
Колбы конические, плоскодонные на 250 мл	ГОСТ 9737—70
Колбы мерные на 50 и 100 мл	ГОСТ 1770—74
Концентраторы грушевидные и круглодонные, объемом 100, 250, 500 мл	КТУ-100-14119
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5 мл	ГОСТ 20292—74
Пробирки мерные с притертыми пробками, КШ 14/23	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные на 50, 100, 250 мл	ГОСТ 1770—74
Колонки стеклянные 10 × 250 мм	

2.3. 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 зерна (семян) и соломы подсушивают до стандартной влажности и хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре не выше 4 °С не более 3 месяцев. Перед анализом зерно и солому размалывают на мельнице. Пробы воды хранят при температуре не выше 4 °С в течение 2 дней, при температуре –18 °С в течение месяца.

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Подготовка растворителей

Очистку растворителей осуществляют общепринятыми методами.

2.4.2. Приготовление стандартных растворов

Берут точную навеску бета-циперметрина и растворяют в ацетоне таким образом, чтобы получить стандартный раствор с концентрацией 1 мг/мл. Стандартный раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 6 месяцев. Из стандартного раствора методом последовательного разбавления по объему готовят рабочие стандартные растворы 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5; 10 мкг/мл в ацетоне для внесения в образцы для оценки полноты извлечения бета-циперметрина. Для построения калибровочного графика готовят растворы бета-циперметрина в гексане концентрацией 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 мкг/мл. Эти стандартные растворы можно использовать в течение 7 дней при хранении в холодильнике.

2.4.3. Кондиционирование колонки хроматографа

Металлическую колонку заполняют насадкой, состоящей на ¼ по объему из неподвижной фазы 5 % SE-30 на Gas-Chrom Q и ¾ по объему 3 % OV-17 на Inerton-Super. Уплотняют под вакуумом, после чего колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе азота (20 мл/мин) при температуре 300 °С в течение 8—10 часов.

2.4.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика снимают хроматограммы стандартных растворов, вводя в инжектор хроматографа последовательно 5 раз по 1 мкл растворов бета-циперметрина в гексане концентрацией 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 мкг/мл. Измеряют высоты или площади пиков, рассчитывают среднее значение высоты или площади для каждой концентрации и строят график зависимости высоты или площади пика от концентрации бета-циперметрина.

2.4.5. Кондиционирование хроматографических колонок для очистки экстрактов образцов

Стеклянную колонку последовательно заполняют силанизированной стеклянной ватой, 10 г оксида алюминия, 1,5 г сульфата натрия.

Колонку устанавливают на алонж с отводом для вакуума, промывают 25 мл гексана. Промывку проводят под вакуумом непосредственно перед очисткой экстрактов образцов со скоростью 1 мл/мин, не допуская высыхания поверхности адсорбента. Элюат отбрасывают.

2.4.6. Проверка хроматографического поведения бета-циперметрина на колонке с оксидом алюминия

На кондиционированную колонку наносят 1 мкг бета-циперметрина в 1 мл гексана. Колонку промывают 15 мл гексана, затем 15 мл смеси гексан–ацетон (1 : 1) и элюат отбрасывают. Затем бета-циперметрин элюируют последовательно десятью 2 мл порциями смеси бензол–этилацетат (6 : 4). Каждую фракцию упаривают отдельно, после чего сухой остаток растворяют в 1 мл гексана и аликвоту 1 мкл вводят в хроматограф.

Рассчитывают содержание бета-циперметрина в каждой фракции и определяют объем элюента, необходимый для наиболее полного элюирования вещества с колонки. Для данной методики он равен 15 мл смеси бензол–этилацетат (6 : 4).

2.5. Описание методики

2.5.1. Вода

Пробу воды объемом 250 мл помещают в делительную воронку емкостью 500 мл и трижды экстрагируют хлороформом порциями 50 мл, 50 мл и 40 мл, интенсивно встряхивая воронку в течение 2 мин. После разделения фаз нижний слой собирают в концентратор, пропуская его через безводный сульфат натрия. Затем осушитель обмывают 5 мл хлороформа, которые объединяют с экстрактом. Объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 35 °С. Сухой остаток растворяют в необходимом объеме гексана (2—5 мл) и хроматографируют аликвоту 1 мкл.

2.5.2. Семена рапса, зерно и зеленая масса кукурузы

Измельченную пробу растительной продукции массой 10 г помещают в коническую колбу (объемом 250 мл), добавляют 100 мл 80 %-го водного раствора ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. Фильтруют через стеклянный пористый фильтр в концентратор (объемом 500 мл). К остатку в конической колбе приливают 50 мл 80 %-го водного ацетонитрила и вновь встряхивают 30 мин. Фильтруют через тот же фильтр, перенеся все количество растительного материала на фильтр. Коническую колбу и осадки споласкивают два раза по 20 мл 80 %-го водного ацетонитрила. Объединенный экстракт упаривают на роторном вакуумном испарителе при 35 °С до водного остатка. Водный остаток переносят в делительную воронку (объемом 250 мл). Концентратор обмывают два раза 15 мл 5 %-го водного раствора хлорида натрия. Экстракцию бета-циперметрина из водного раствора проводят гексаном последовательно двумя порциями по 30 мл и одной – 20 мл. После полного разделения фаз водный (нижний) слой сливают в тот же концентратор, а верхний собирают в концентратор (объемом 250 мл) через безводный сульфат натрия (5 г помещают в воронку со стеклянным пористым фильтром), который промывают 5 мл гексана. Объединенный гексановый экстракт упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при температуре 35 °С. Сухой остаток растворяют в 4 мл гексана. Аликвоту объемом 2 мл наносят на одну кондиционированную колонку с оксидом алюминия, а оставшуюся часть раствора количественно переносят на вторую колонку с Al_2O_3. Колонки промывают 15 мл гексана, затем 15 мл смеси гексан–ацетон (1 : 1) и элюаты отбрасывают. Затем бета-циперметрин элюируют 15 мл смеси бензол–этилацетат (6 : 4) со скоростью 1 мл/мин и элюаты из двух колонок объединяют. Параллельное использование двух колонок с оксидом алюминия делает

очистку экстрактов более эффективной. Объединенный элюат упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при 35 °С, растворяют в 2 мл гексана и 1 мкл вводят в хроматограф.

2.5.3. Рапсовое масло

Навеску масла массой 5 г помещают в делительную воронку объемом 250 мл и растворяют в 50 мл гексана. Затем приливают 50 мл ацетонитрила. Встряхивают в течение 2 мин. Ацетонитрильный экстракт (нижний слой) собирают через безводный сульфат натрия в концентратор (объемом 250 мл). Экстракцию ацетонитрилом повторяют дважды тем же количеством растворителя. Объединенный экстракт упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при 35 °С.

Упаренную пробу растворяют в 4 мл гексана, разделяют ее после растворения пополам и наносят на две параллельные подготовленные колонки с оксидом алюминия. Мешающие вещества элюируют 20 мл гексана, затем 5 мл смеси гексан–этилацетат (9 : 1). Элюат отбрасывают. Бета-циперметрин элюируют 15 мл смеси гексан–этилацетат (9 : 1) со скоростью 1 мл/мин. Объединенный элюат упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при 35 °С. Сухой остаток растворяют в 2 мл гексана и аликвоту 1 мкл хроматографируют.

2.6. Условия хроматографирования

Хроматограф «Цвет-500М», модель 560 с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР).

Колонка металлическая 0,65 м × 3 мм со смешанной неподвижной фазой 5 % SE-30 (¼ по объему) на носителе Gas -Chrom Q (80—100 меш.) и 3 % OV-17 (¾ по объему) на носителе Inerton-Super (0,16—0,20 мм). Расход газа-носителя (азот, осч) 55 мл/мин.

Температурный режим: термостат колонки – 265 °С,
инжектора – 270 °С,
детектора – 340 °С.

Рабочая шкала электрометра 16×10^{10} или 32×10^{10}.

Скорость протяжки ленты самописца 200 мм/ч.

Объем вводимой пробы 1 мкл.

Время удерживания 3,3 мин.

Линейный диапазон детектирования 0,1—2 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю высоту или площадь пика.

2.6.1. Возможность использования колонки с альтернативной фазой

Удовлетворительные результаты также дает использование хроматографической набивной колонки длиной 2 м с неподвижной фазой OV-1, 3 % на Инертоне-Супер при следующих условиях хроматографирования: температура колонки – 260 °С, детектора – 340 °С, испарителя – 270 °С; расход газа-носителя – 40 мл/мин.

2.7. Обработка результатов анализа

Содержание бета-циперметрина рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$C = \frac{H_1 \cdot C_{ст} \cdot V}{H_{ст} \cdot m \cdot 100} P$$

C – содержание бета-циперметрина в анализируемом объеме (мг/кг, мг/л);

H_1 – высота пика образца (мм);

$H_{ст}$ – высота пика стандарта (мм);

$C_{ст}$ – концентрация стандартного раствора бета-циперметрина (мкг/мл);

V – объем экстракта (мл);

m – масса или объем анализируемого образца (г, мл);

P – содержание бета-циперметрина в аналитическом стандарте (%).

3. Требования техники безопасности

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

4. Разработчики

В. С. Горбатов, заведующий лабораторией, к. биол. н., Т. А. Бондарева, научн. сотр., Е. И. Андриевский, ст. научн. сотр., к. техн. н.

Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии. 143050, Московская обл., Одинцовский р-н, п/о Б. Вяземы, ВНИИФ, лаборатория химии окружающей среды. Телефон: (233) 4-31-05.

gost.e-ecolog.ru