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 2
Часть 2
МУК 4.1.1217—4.1.1220—03

Издание официальное

Москва • 2005

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 2
Часть 2
МУК 4.1.1217—4.1.1220—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, 2005.—71 с.—Вып. 2.—Ч. 2.

ISBN 5—7508—0578—6

1. Подготовлены: 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. А. В. Довгилевич); при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов). Разработчики методик указаны в конце каждой из них.

2. 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 16 марта 2003 г.

4. Введены с 1 июля 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

ISBN 5—7508—0578—6

© Роспотребнадзор, 2005
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005

Содержание

Определение остаточных количеств дифлубензурона в воде, почве, пастбищных травах и люцерне методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1217—03 4

Определение остаточных количеств изоксафлютола и его метаболита RPA-202248 в воде; изоксафлютола (в виде RPA-202248) в почве, зерне и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также изоксафлютола в воде методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1218—03 14

Измерение концентраций изоксафлютола (RPA 201772) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1219—03 34

Измерение остаточных количеств клетодима и его основных метаболитов (клетодим сульфона и клетодим сульфоксида) в воде, почве, корнеплодах моркови, столовой, сахарной и кормовой свеклы, клубнях картофеля, бобах сои, луке-репке, зеленой массе растений, семенах масличных культур и растительном масле хроматографическими методами: МУК 4.1.1220—03 41

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций изоксафлютола (RPA 201772) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1219—03

1. Вводная часть

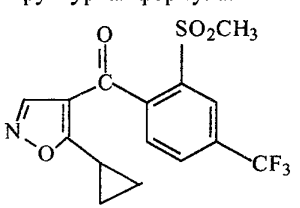
Фирма производитель: Рон Пуленк (Франция).

Торговое название: МЕРЛИН.

Действующее вещество: изоксафлютол (RPA 201772).

5-циклопропил-1,2-оксазол-4-ил-α,α,α-трифтор-2-мезил-ρ-толилкетон (ИЮПАК).

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{12}F_3N0_4S$.

Молекулярная масса: 359,3.

Бесцветное или слегка желтоватое твердое вещество. Температура плавления: 140 °С.

Давление паров при 20 °С: $3{,}22 \cdot 10^{-7}$ Па.

Хорошо растворим в ацетоне, ацетонитриле и метаноле, плохо растворим в гексане. Растворимость в воде при pH 5,5 (20 °С) составляет 6,2 мг/л. Период полураспада в воде (DT_{50}) при pH 7 составляет 1 день. Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая оральная токсичность (DT_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (DT_{50}) для кроликов – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (4 ч) для крыс – более 5,23 мг/л.

Область применения препарата. Изоксафлютол – системный гербицид, хорошо проникающий в растения через корни и листья и ингибирующий активность р-гидроксифенил пируват диоксигеназы. Эффективно подавляет развитие злаковых и двудольных сорняков в посевах кукурузы при довсходовом или допосевном внесении.

2. Методика измерения концентраций изоксафлютола (RPA 201772) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором.

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.

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

Число параллельных определений – 6.

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 10 нг (измерение по п. 2.7.1); 2 нг (измерение по п. 2.7.2).

Предел обнаружения в воздухе при отборе 75 $дм^3$ воздуха – 0,04 $мг/м^3$ (измерение по п. 2.7.1) и 0,004 $мг/м^3$ (измерение по п. 2.7.2).

Диапазон определяемых концентраций – 0,04—0,8 $мг/м^3$ (измерение по п. 2.7.1); 0,004—0,04 $мг/м^3$ (измерение по п. 2.7.2).

Среднее значение определения – 95,5 %.

Стандартное отклонение (S) – 6,4 %.

Относительное стандартное отклонение (DS) – 2,6 %.

Доверительный интервал среднего – 6,7 %.

Суммарная погрешность измерения не превышает 21 % .

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Изоксафлютол (RPA 201772) с содержанием д.в. 99,6 %, (Рон Пуленк, Франция)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии (УФ 210 нм)	ТУ 6-09-4326—76
Вода дистиллированная, деионизованная или перегнанная над KMO_4	
Метиловый спирт	ГОСТ 6995—77
Ортофосфорная кислота, хч	ГОСТ 6552—80
Хлороводородная кислота, хч, 0,1 N водный раствор	ГОСТ 3118—77
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетонитрилом	ТУ 6-09-2678—77

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Жидкостный хроматограф Милихром (Россия) с ультрафиолетовым детектором	
Жидкостный хроматограф Waters (США) с ультрафиолетовым детектором	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Separon C18, зернением 5 мкм	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Hipersil ODS, зернением 5 мкм	
Микрошприц для жидкостного хроматографа, вместимостью 50—100 мкл	
Аппарат для встряхивания, или аналогичный	ТУ 64-1-1081—73
Аспирационное устройство типа ЭА-1 или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78,
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 34104—80Е
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е

Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82 Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Колбы мерные, вместимостью 100 и 1 000 мл	ГОСТ 1770—74
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336—82Е
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Цилиндры мерные, вместимостью 10, 100, 250 и 500 мл	ГОСТ 1770—74Е
Груша резиновая	
Стеклянные палочки	
Фильтродержатели	

2.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха рабочей зоны следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Воздух со скоростью 5 л/мин пропускают через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества по п. 2.7.1 на уровне 0,04 мг/м^3, по п. 2.7.2 – на уровне 0,004 мг/м^3, следует отобрать 75 л воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, помещенные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в темном месте при комнатной температуре в течение 15 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка стеклянной посуды

Перед анализом всю стеклянную посуду замачивают на 16 ч в 0,1 N водном растворе соляной кислоты, тщательно ополаскивают бидистиллированной водой, затем ацетоном для предотвращения адсорбции изоксафлютола стеклом.

2.5.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ № 1 (измерение по п. 2.7.1)

Отмеряют 400 мл ацетонитрила, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл, добавляют 100 мл метанола и 500 мл бидистиллированной воды, содержащей 0,2 % об. ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.3. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ № 2 (измерение по п. 2.7.2)

Отмеряют 430 мл ацетонитрила, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл, добавляют 50 мл метанола и 520 мл бидистиллированной воды, содержащей 0,2 % об. ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.4. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ соответствующей подвижной фазой при скорости подачи растворителя 100 мкл/мин (измерение по п. 2.7.1) или 1 мл/мин (измерение по п. 2.7.2) в течение 30—45 мин до получения стабильной базовой линии.

2.5.5. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор изоксафлютола с содержанием 1,0 мг/мл готовят растворением 0,1004 г препарата, содержащего 99,6 % д. в., в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике при 4 °С в течение месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 и 40,0 мкг/мл (измерение по п. 2.7.1) готовят из основного стандартного раствора соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для ВЭЖХ № 1 (п. 2.5.2).

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/мл (измерение по п. 2.7.2) готовят из основного стандартного раствора соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для ВЭЖХ № 1 (п. 2.5.2).

Рабочие стандартные растворы готовят непосредственно перед употреблением.

2.5.6. Построение градуировочного графика

2.5.6.1. Градуировочный график А (измерение по п. 2.7.1).

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 5 мкл рабочего стандартного раствора изоксафлютола с концентрацией 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 и 40,0 мкг/мл.

2.5.6.2. Градуировочный график В (измерение по п.2.7.2).

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 20 мкл рабочего стандартного изоксафлютола с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты (площади) хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график (А или В) зависимости

высоты (площади) хроматографического пика в мм (относительных единицах) от концентрации изоксафлютола в растворе в мкг/мл.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл ацетонитрила, помещают на 10 мин на аппарат для встряхивания. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетонитрила объемом 5—7 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре 45 °С, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 1,5 мл (измерение по п. 2.7.1) или в 3 мл (измерение по п. 2.7.2) подвижной фазы для ВЭЖХ № 1 (п. 2.5.2), фильтруют или центрифугируют для удаления взвеси и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.1. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Милихом (Россия)

Колонка стальная длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Separon C18, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил–метанол–вода, содержащая 0,2 % об. ортофосфорной кислоты (40 : 10 : 50, по объему).

Скорость потока элюента: 100 мкл/мин.

Рабочая длина волны: 270 нм.

Чувствительность: 0,2 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 5 мкл.

Время выхода изоксафлютола: 6 мин.

Линейный диапазон детектирования: 10—200 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 40 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ № 1 (п. 2.5.2).

2.7.2. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Waters (США)

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Hipersil ODS, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил–метанол–вода, содержащая 0,2 % об. ортофосфорной кислоты (43 : 5 : 52, по объему).

Скорость потока элюента: 1 мл/мин.

Рабочая длина волны: 270 нм.

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 мкл.

Время выхода изоксафлютола: 10,60—10,63 мин.

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ № 1 (п. 2.5.2).

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание изоксафлютола рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = C \cdot W / V \text{ , где}$$

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

C – концентрация изоксафлютола в хроматографируемом растворе, найденная по калибровочному графику, мкг/мл;

W – обьем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

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

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

5. Разработчики

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

Московская сельскохозяйственная академия имени К. А. Тимирязева. 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1, УНКЦ «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов».

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 2

Часть 2

МУК 4.1.1217—4.1.1220—03

Редакторы Акопова Н. Е., Кожока Н. В., Кучурова Л. С.
Верстка Смирнов В. В.

Подписано в печать 23.05.05

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,25
Тираж 3000 экз. Заказ 13

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
113105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

gost.e-ecolog.ru