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 2
МУК 4.1.1391—4.1.1394—03

gost.e-ecolog.ru

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 госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.— Вып. 3.—Ч. 2—60 с.

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 24 июня 2003 г.

4. Введены впервые.

5. Введены с 30 июня 2003 г.

ББК 51.23+51.21

Редакторы Кожока Н. В., Максакова Е. И.
Технический редактор Климова Г. И.

Подписано в печать 15.10.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,75
Тираж 3000 экз. Заказ 74

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, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Определение остаточных количеств Карбофурана в воде, почве, корнеплодах и зеленой массе сахарной свеклы, капусте, семенах и масле рапса (горчицы) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1391—03 4

Определение остаточных количеств Карбофурана в воде, почве, корнеплодах и зеленой массе сахарной свеклы, семенах и масле рапса (горчицы) методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1392—03 24

Определение остаточных количеств Мезотриона в воде, почве, зеленой массе и зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1393—03 42

Определение массовой концентрации Мезотриона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1394—04 56

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 массовой концентрации Мезотриона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1394—03

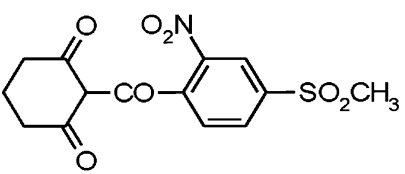
1. Вводная часть

Фирма-производитель: ООО Сингента.

Торговое название: WF 2795

Название действующего вещества по ИСО: Мезотрион

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2-(4-мезил-2-нитробензоил)циклогексан-1,3-дион. Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{13}NO_7S$ М. м. 339,3

Химически чистый Мезотрион представляет собой бледно-желтый порошок без запаха.

Давление паров: 5,69 х 10^{-3} мПа при 20 °С.

Температура плавления: 165,3 °С.

Растворимость в воде – 2,2 (pH 4,8), 15 (pH 6,9), 22 (pH 9) г/л (при 20 °С).

Растворимость в органических растворителях: 1,2-дихлорэтан – 66,3; этилацетат – 18,6; метанол – 4,6; толуол – 3,1 г/кг;

Константа диссоциации pKa – 3,12 при 20 °С.

Стабилен к гидролизу в стерильных условиях при pH 5—9 и фотолизу в воде.

Сохранность и подвижность в почве сильно зависит от pH и содержания органического вещества. K_{oc} колеблется от 387 при pH – 4,6 до 19 при pH – 7,0; $ДТ_{50}$ – от 4 дн. при pH 7,7 и % орг. угл. 0,9 до 31,5 дн. при pH 5,0 и % орг. угл. 2,0.

Краткая токсикологическая характеристика. Мезотрион относится к малоопасным для человека и теплокровных животных веществам по оральной ($ЛД_{50}$ для крыс >5000 мг/кг) дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс >2000 мг/кг) и к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс >5 мг/л).

В России гигиенические нормативы не установлены.

Область применения. Мезотрион – системный гербицид из класса трикетонов, хорошо проникающий в растение через корни и листья и передвигающийся в растениях в обоих направлениях – базипетально и акропетально. Эффективно подавляет двудольные однолетние и некоторые злаковые сорняки путем ингибирования биосинтеза каратиноидов в посевах кукурузы при нормах расхода 100—225 г/га (до всходов культуры) и 70—150 г/га (по всходам кукурузы).

2. Методика измерения концентраций Мезотриона (za-1296) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

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 – 2 нг.

Предел обнаружения в воздухе при отборе 25 дм^3 воздуха – 0,02 мг/м^3.

Диапазон определяемых концентраций – 0,02—0,20 мг/м^3.

Среднее значение определения – 94,4 %.

Стандартное отклонение (S) – 2,0 %.

Относительное стандартное отклонение (DS) – 0,82 %.

Доверительный интервал среднего – 2,11 %.

Суммарная погрешность измерения не превышает 13 %.

Таблица 1

Полнота определения Мезотриона в воздухе (6 повторностей для каждой концентрации)

Среда	Внесено Мезотриона, мкг/фильтр	Найдено Мезотриона, мкг/фильтр	Полнота определения, %
Воздух	0,5	0,4655 ± 0,0244	93,10
	1,5	1,4107 ± 0,0632	94,05
	2,5	2,3466 ± 0,1291	93,86
	5,0	4,7323 ± 0,2447	94,65

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Мезотрион (ZA-1296) с содержанием д.в. 99,0 % (Сингента, Швейцария)

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

Калий фосфорно-кислый однозамещенный, чда — ГОСТ 2493—75

Кислота ортофосфорная, хч — ГОСТ 6552—80

Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетоном	ТУ 6-09-2678—77

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Барометр	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 34104—80Е
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ2533682 Е
Груша резиновая	
Иономер ЭВ-74, или аналогичный	ГОСТ 22261—76
Испаритель ротационный вакуумный ИР-1М, или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Колбы мерные, вместимостью 100 и 1 000 мл	ГОСТ 1770—74
Колонка хроматографическая стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Spherisorb C8, зернением 5 мкм	
Колонка хроматографическая стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Lichrosorb RP-18, зернением 5 мкм	
Микрошприц для жидкостного хроматографа, вместимостью 50—100 мкл	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Палочки стеклянные	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336—82Е
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Устройство аспирационное типа ЭА-1, или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Фильтродержатели	
Хроматограф жидкостной Waters (США) с ультрафиолетовым детектором	

Цилиндры мерные,
вместимостью 10 и 500 мл ГОСТ 1770—74Е

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 на уровне 0,02 мг/м^3 следует отобрать 25 дм^3 воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, помещенные в герметически закрываемые склянки, можно хранить в холодильнике при температуре 6 ± 2 °С в течение 10 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Приготовление 10 мМ фосфатного буферного раствора

1,32 г однозамещенного фосфата калия растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 000 мл, доводят pH раствора до 3 с помощью ортофосфорной кислоты, контролируя его значение с помощью иономера.

2.5.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Отмеряют 350 мл ацетонитрила, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл, добавляют 650 мл 10 мМ фосфатного буферного раствора (pH 3), перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.3. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ подвижной фазой при скорости подачи растворителя 1 мл/мин в течение 30—45 мин до получения стабильной базовой линии.

2.5.4. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор Мезотриона с содержанием 1,0 мг/мл готовят растворением 0,1010 г препарата, содержащего 99,0 % д.в., в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике при 6 ± 2 °С в течение месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,1; 0,3; 0,5 и 1,0 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора соответствующим последовательным разбавлением ацетонитрилом. Растворы хранят в холодильнике при 6 ± 2 °С не более 7 дней.

2.5.5. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 20 мкл рабочего стандартного Мезотриона с концентрацией 0,1; 0,3; 0,5 и 1,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика в относительных единицах от концентрации Мезотриона в растворе в мкг/мл.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл ацетона, оставляют на 10—15 мин, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 5 мл ацетонитрила, фильтруют или центрифугируют для удаления взвеси и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.1. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Waters (США)

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Spherisorb C8, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил – 10 мМ фосфатный буфер, pH 3 (35 : 65, по объему)

Скорость потока элюента: 1 мл/мин

Рабочая длина волны: 275 нм

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 мкл

Время выхода Мезотриона: 7,18—7,35 мин

Линейный диапазон детектирования: 2,0—20 нг

2.7.2. Альтернативная неподвижная фаза: колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Lichrosorb RP-18, зернением 5 мкм

Условия хроматографирования те же.

Время выхода Мезотриона: 6,67—6,85.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл, разбавляют ацетонитрилом.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание Мезотриона рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = C \cdot W/V \text{ , где}$$

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

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

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

V – объем 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. Разработчики

Калинин В. А., проф., к. с-х. н., Довгилевич Е. В., к. биол. н., Калинина Т. С., к. с-х. н., Довгилевич А. В., к. хим. н.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева. Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов»,

127550, Москва, Тимирязевская ул. д. 53, стр. 1, Телефон/факс: 976-37-68 / 976-43-26.

gost.e-ecolog.ru