Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2048—4.1.2061—06

Издание официальное

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О37

О37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 148с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 9,25

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Методические указания по определению остаточных количеств сульфометурон-метила в воде и почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2048-06.....4
2. Методические указания по измерению концентраций глифосата в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2049-06.....17
3. Методические указания по измерению концентраций Карбосульфана в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2050-06.....28
4. Методические указания по измерению концентраций тефлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2051-06.....35
5. Определение остаточных количеств метальдегида в воде, почве, овощах (капуста, салат, Китайская капуста, шпинат, редис и др.), фруктах (яблоки, сливы и др.), ягодах (земляника, смородина и др.) и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2052-06.....44
6. Методические указания по определению остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2053-06.....58
7. Методические указания по определению остаточных количеств Прохлораза в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2054-06.....67
8. Методические указания по определению остаточных количеств флудиоксонила в зерне и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2055-06.....80
9. Методические указания по определению остаточных количеств оксифлуорфена в семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2056-06.....91
10. Методические указания по определению остаточных количеств карбоксина в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2057-06.....101
11. Методические указания по определению остаточных количеств флуазифоп-п-бутила в семенах и масле рапса, подсолнечника, зерне и масле сои, зерне гороха и луке по основному метаболиту флуазифоп-п кислоте методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2058-06.....109
12. Методические указания по определению остаточных количеств прометрина в семенах и масле подсолнечника и сои, зерне и масле кукурузы, зерне гороха, клубнях картофеля и корнеплодах моркови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2059-06.....117
13. Методические указания по определению остаточных количеств никосульфурона в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2060-06.....126
14. Методические указания по определению остаточных количеств абамектина в ягодах и соке винограда, перце и баклажанах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2061-06.....137

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав потребителей и
благополучия человека
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации
Г.Г. Онищенко

МУК 4.1.20[illegible]
«16» апреля 2006 г.

Дата введения: с 1 мая 2006.

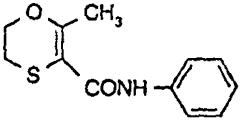
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по определению остаточных количеств карбоксина в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в клубнях картофеля массовой концентрации карбоксина в диапазоне 0,05 - 0,5 мг/кг.

Карбоксин - действующее вещество препарата Витавакс 200 ФФ. ВСК, (200 + 200 г/л), д.в. карбоксин + тирам, фирма производитель «Кромптон Юроп Б.В.»

5,6- дигидро-2 –метил-1,4-оксатиин-3-карбоксанилид (IUPAC)



$C_{12}H_{13}NO_2S$
Мол. масса 235.3

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления 91.5-92.5^{0}C и 98-100^{0}C (в зависимости от кристаллической структуры). Давление паров при 25^{0}C . 0.025 мПа. Растворимость в органических растворителях при 25^{0}C (г/дм^3): ацетон – 177: дихлорметан – 353; метанол – 88: этилацетат – 93. Растворимость в воде при 25^{0}C - 199 мг/дм^3. Вещество устойчиво к гидролизу (25^{0}C, pH 5-9).

Константа диссоциации pKa < 0.5.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс 38200 мг/кг: острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 4000 мг/кг: острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 20 мг/дм^3.

Область применения препарата

Карбоксин - фунгицид, используется для протравливания семян пшеницы, ячменя, картофеля против головневых заболеваний, корневых гнилей, плесневения семян.

Рекомендуемый МДУ карбоксина в клубнях картофеля 0.1 мг/кг.

1. Метрологические характеристики метода (P = 0,95, n = 24)

Предел обнаружения: 0,05 мг/кг

Диапазон определяемых концентраций: 0,05 - 0,5 мг/кг

Среднее значение извлечения: 94%

Стандартное отклонение: 2,77%

Доверительный интервал среднего результата: ± 3.18%

Таблица

Полнота извлечения карбоксина из клубней картофеля

(6 повторностей для каждой концентрации, P = 0.95)

Среда	Внесено карбоксина, мг/кг	Обнаружено карбоксина, мг/кг	Полнота извлечения, %
Клубни картофеля	0.05	0.04652 ± 0.00213	93.04
	0,125	0,11915 ± 0.00844	95.32
	0,25	0.23289 ± 0,02005	93.16
	0,5	0,47220 ± 0,04586	94.44

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после гомогенизирования анализируемого образца измельченного картофеля с флорисилом, последующей экстракции карбоксина системой растворителей дихлорметан-ацетон.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Waters, США)	Номер в Государственном реестре средств измерений 15311-02
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,038 г	ГОСТ 7328
Колбы мерные 2-100-2, 2-250-2 и 2-1000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 10, 25, 50, 100, 500 и 1000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Карбоксин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,7% (ВНИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	ГСО 7505-98
Ацетон, осч	ГОСТ
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Кислота орто-фосфорная, хч, 85%	ГОСТ 6552
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166
Флорисил (60-100 меш), адсорбент для хроматографии («Флука», Швейцария)	

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колба круглодонные на шлифе вместимостью 250 см^3	ГОСТ 9737
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi. Швейцария	ТУ 25-11-917-74
Стаканы химические, вместимостью 100 и 400 см^3	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянная колонка длиной 30 см, внутренним диаметром 18 мм	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 15 см. внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry C18, зернением 5 мкм	
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 выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостной хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-

03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

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

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$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

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1 Очистка ацетонитрила

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

7.1.2. Очистка ацетона

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 400 см^3 ацетонитрила, 600 см^3 деионизованной воды и 1 см^3 85%-ной орто-фосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 1 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.4.1. Исходный раствор карбоксина для градуировки (концентрация 1 мг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,1 г карбоксина, доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

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

7.4.2. Раствор № 1 карбоксина для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора карбоксина с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.4.1.), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.4.3. Рабочие растворы № 2-5 карбоксина для градуировки (концентрация 0.1 - 1.0 мкг/см^3) В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1.0, 2.5, 5.0 и 10.0 см^3 градуировочного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2.), доводят до метки подвижной фазой (подготовленной по п. 7.2.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией карбоксина 0.1, 0.25, 0.5 и 1.0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 3-х суток.

7.4.4. Раствор карбоксина для внесения (концентрация 10 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора карбоксина с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.4.1.), разбавляют ацетоном до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации карбоксина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2 - 5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

7.6. Подготовка колонки с флорисилом

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 30 см, внутренним диаметром 18 мм уплотняют тампоном из стекловаты, насыпают 2 г безводного сульфата натрия, сверху помещают 1 г флорисила.

8. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТ 7001-91.

Отобранные пробы картофеля анализируют в день отбора или хранят при 4^{0}С в течение 7-ми дней. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре ниже - 18^{0}С.

Перед анализом картофель измельчают (не размораживая) на гомогенизаторе или терке с мелкими ячейками.

9. Выполнение определения

Образец измельченных клубней картофеля массой 10 г помещают в химический стакан вместимостью 400 см^3, порциями при перемешивании вносят 15 г флорисила, продолжают перемешивание до достижения сыпучего состояния. Затем пробу переносят (насыпая небольшими порциями через воронку) в колонку, подготовленную по п. 7.5. Заполненная колонка не должна содержать пустот. Колонку смачивают 20 см^3 смеси хлористый метилен-ацетон (9:1, по объему).

Карбоксин элюируют с колонки этой же смесью объемом 130 см^3 со скоростью 2-3 капли в секунду непосредственно в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40^{0}С. Сухой остаток в колбе растворяют в 5-ти см^3 подвижной фазы, перемешивают и анализируют содержание карбоксина по п. 9.1.

9.2. Условия хроматографирования

Жидкостной хроматограф «Breeze» с ультрафиолетовым детектором (фирма Waters, США)

Колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил – вода - орто-фосфорная кислота

(40:60:0,1, по объему)

Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 250 нм

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода карбоксина: 8,9 - 9,2 мин

Линейный диапазон детектирования: 2 - 20 нг

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

10. Обработка результатов анализа

Содержание карбоксина в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \times V}{m}$$, где

X - содержание карбоксина в пробе, мг/кг;

A - концентрация карбоксина, найденная по градуировочному графику, мкг/$см^3$;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

m - масса анализируемого образца, г.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725–1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12. Разработчики.

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н., - ФГУН «Федеральный научный им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»

gost.e-ecolog.ru