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 1
МУК 4.1.1213—4.1.1216—03

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

gost.e-ecolog.ru

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 1
МУК 4.1.1213—4.1.1216—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 госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—52 с.—Вып. 2.—Ч. 1.

ISBN 5—7508—0478—X

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 16 марта 2003 г.

4. Введены с 1 июля 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

Редакторы Акопова Н. Е., Кожока Н. В., Максакова Е. И.
Верстка Смирнов В. В.
Технический редактор Ломанова Е. В.

Подписано в печать 03.03.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,25
Тираж 3000 экз. Заказ 22

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11.
Отделение реализации, тел. 198-61-01

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Определение остаточных количеств Азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R-230310) в воде, почве, в плодах огурцов, томатов, ягодах винограда, в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1213—03 4

Измерение остаточных количеств Азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R-230310) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1214—03 26

Определение остаточных количеств Амидосульфурона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1215—03 35

Измерение концентраций Амидосульфурона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1216—03 47

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций Амидосульфурона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1216—03

1. Вводная часть

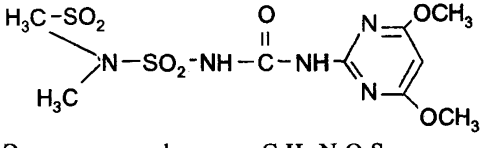
Фирма производитель: AgrEvo (Германия).

Торговое название: ГРОДИЛ (СЕКАТОР).

Название действующего вещества по номенклатуре ИСО: Амидосульфурон (Hoe 075032).

Название действующего вещества по номенклатуре ИЮПАК: 3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-1-(N-метил-N-метилсульфонил-аминосульфонил)-мочевина.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_9H_{15}N_5O_7S_2$.

Молекулярная масса: 369,41.

Тонкий порошок белого цвета, частично агломерированный в мелкие комки, со слабо кисловатым запахом.

Температура плавления: 158—163 °С.

Давление паров при 20 °С: $1,3 \times 10^{-5}$ Па

Хорошо растворим в дихлорметане (6,9 г/л), ацетоне (8,1 г/л), этилацетате (3,0 г/л), мало растворим в метаноле (0,87 г/л), толуоле

(0,256 г/л), изопропаноле (0,099 г/л), практически не растворим в гексане (0,001 г/л); растворимость в воде (в мг/л): 3,3 (pH 3), 9 (pH 5,8) и 1 3500 (pH 10).

Не стабилен в кислой среде. Период полураспада в воде при pH 5, 7, 9 составляет 33,9; 365; 365 дней, соответственно.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность: $ЛД_{50}$ для мышей и крыс – более 5 000 мг/кг,

Острая дермальная токсичность: $ЛД_{50}$ для крыс – более 5000 мг/кг,

Острая ингаляционная токсичность: $ЛК_{50}$ для крыс – более 1,8 мг/л воздуха.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны при применении – 1,0 мг/м^3;

Область применения препарата: ГРОДИЛ, СЕКАТОР (амидосульфурон) – послевсходовый гербицид на посевах зерновых (пшеницы, ячменя, ржи, овса, риса), а также льна и посадках картофеля.

2. Методика измерения концентраций Амидосульфурона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана на определении амидосульфурона с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе 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, а также пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания сельскохозяйственных культур (хлор- и фосфорорганические пестициды, симм-триазины, фенилмочевины, тио- и дитиокарбаматы).

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

Число параллельных определений – 6.

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 5 нг.

Предел обнаружения в воздухе – 0,25 мг/м^3 (при отборе 10 л воздуха).

Диапазон определяемых концентраций – 0,25—2,0 мг/м^3.
Среднее значение определения – 94,3 %.
Стандартное отклонение (S) – 3,0 %.
Относительное стандартное отклонение (DS) – 1,23 %.
Доверительный интервал среднего – 3,16 %.
Суммарная погрешность измерения не превышает 15 %.

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Амидосульфурон с содержанием д.в. 98,5 %	
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	
Спирт метиловый, хч	ГОСТ 6995—77
Кислота ортофосфорная, хч, 0,005 М водный раствор	ГОСТ 6552—80
Бумажные фильтры, «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетоном	ТУ 6-09-2678—77

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны Shimadzu (Япония) или аналогичный	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Hipersil ODS или Lichrosorb RP-8 (альтернативная фаза), зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, или аналогичный	ТУ 25—11—917—74
Весы аналитические ВЛА-200, или аналогичные	ГОСТ 34104—80Е
Насос водоструйный,	ГОСТ 10696—75
Аспирационное устройство типа ЭА-1 или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Колбы мерные, вместимостью 100 и 1 000 мл	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные, вместимостью 100, 500 и 1 000 мл	ГОСТ 1770—74Е

Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25366—80Е
Пипетки мерные, вместимостью 1, 2, 5, 10 мл	ГОСТ 20292—74
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм,	ГОСТ 25336—82 Е
Фильтродержатели	
Стеклянные палочки	

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».

В течение 15 мин последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух с объемным расходом 2,0 л/мин аспирируют в течение 5 мин через фильтр «синяя лента».

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике не более 5 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Отмеряют 300 мл ацетонитрила, прозрачного при 238 нм, переносят в колбу на 1 000 мл, добавляют 100 мл метанола и 600 мл 0,005 М раствора ортофосфорной кислоты, фильтруют, дегазируют.

2.5.2. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ системой ацетонитрил-метанол-0,005 М ортофосфорная кислота (300—100—600, по объему) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 1 мл/мин. Включить детектор и подождать стабилизацию базовой линии (5—15 мин).

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор амидосульфурона с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г вещества в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике не более 10 дней.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,25; 0,5; 1,0 и 2,0 мкг/мл готовят из раствора, содержащего 100 мкг/мл амидосульфурона, соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 2.5.1). Растворы немедленно после приготовления помещаются в холодильник, где хранятся не более суток.

2.5.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 20 мкл рабочего стандартного раствора амидосульфурона с концентрацией 0,25; 0,5; 1,0 и 2,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации амидосульфурона 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 2—3 мин, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 мл.

Далее объединенный экстракт упаривают в грушевидных колбах на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 10 мл подвижной фазы для ВЭЖХ (п. 2.5.1) и анализируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором Shimadzu (Япония).

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил–метанол 0,005 М орто-фосфорная кислота (300 : 100 : 600, по объему).

Скорость потока элюента: 1 мл/мин.

Рабочая длина волны: 238 нм.

Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 мкл.

Неподвижная фаза: Hipersil ODS, зернением 5 мкм.

Время выхода амидосульфурона: около 12 мин.

Альтернативная неподвижная фаза: Lichrosorb RP-8, зернением 5 мкм.

Время выхода амидосульфурона: около 15 мин.

Линейный диапазон детектирования: 5—40 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 2,0 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание амидосульфурона рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot W}{H_0 \cdot V}, \text{ где}$$

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

H_0 – высота пика стандарта, мм;

H_1 – высота пика образца, мм;

A – концентрация стандартного раствора, 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), л.

$$V = 0{,}383 \frac{P}{273 + T} \cdot u \cdot t, \text{ где}$$

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.

3. Требования техники безопасности

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

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., профессор, к. с-х. н.; Довгилевич Е. В., к. б. н.; Калинина Т. С., к. с-х. н.; Довгилевич А. В., к. х. н., Устименко Н. В., к. б. н.

Московская сельскохозяйственная академия имени К. А. Тимирязева. 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1, УНКЦ «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». Телефон/факс: 976-43-26.

gost.e-ecolog.ru