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 г.
Дата введения – 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение остаточных количеств Азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R-230310) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1214—03

1. Вводная часть

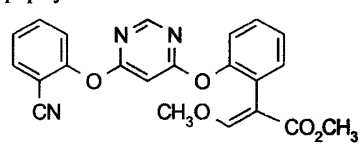
Фирма-производитель: Сингента АГ, Швейцария.

Торговое название: Амистар Ф, СК (250 г/л), ICIA 5504, AZ5504.

Название действующего вещества по ИСО: Азоксистробин.

Название действующего вещества по ИСО: метил (Е)-2-{2-[6-(2-циано-фенокси)пиримидин-4-илокси]фенил}-3-метоксиакрилат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{22}H_{17}N_{33}O_5$.

Молекулярная масса: 403,4.

Химически чистый Азоксистробин представляет собой бесцветное кристаллическое вещество без запаха.

Давление паров $1,1 \times 10^{-13}$.

Температура плавления 166 °С.

Коэффициент распределения н-октанол-вода: Ko/w = 440, lg P o/w = 2,64.

Растворимость в воде зависит от кислотности среды и составляет при 25 °С 6,2 (pH 5,2), 6,7 (pH 7,0), 5,9 (pH 9,2) мг/л.

Растворимость в органических растворителях (г/л при 20 °С): ацетон – 86, ацетонитрил – 340, гексан – 0,057, дихлорметан – 400, метанол – 20, толуол – 55, этилацетат – 130, н-октанол – 1,40.

Азоксистробин стабилен в водных растворах при pH 3—10 при комнатной температуре, в т. ч. при концентрациях менее 1 мкг/кг.

Период полураспада в почве в полевых условиях от 3 до 39 дней. Основным путем разложения вещества в почве является фотолиз с образованием геометрического Z-изомера.

Краткая гигиеническая характеристика: Азоксистробин относится к малоопасным веществам по острой оральной ($ЛД_{50}$ /крысы / свыше 5 000 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ /крысы/ свыше 2 000 мг/кг) токсичности, но умеренно опасным по ингаляционной ($ЛД_{50}$ /крысы/ 0,698—0,962 мг/кг) токсичности. Не обладает побочными токсикологическими эффектами, может вызвать слабое раздражение при попадании на кожу и слизистую оболочку глаз.

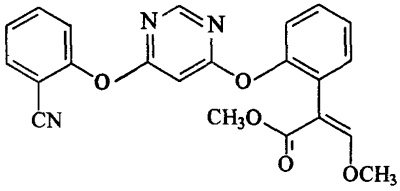
ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3;

Область применения: Азоксистробин – фунгицид из группы стробилуринов системного и контактного действия с длительным защитным эффектом. Высокоэффективен против возбудителей ложной и настоящей мучнистой росы, в т. ч. против рас возбудителя, устойчивых к Металаксилу и производным триазола. Зарегистрирован в России и странах СНГ в качестве фунгицида на томатах и огурцах открытого и защищенного грунта с нормой расхода 25 % суспензионного концентрата 0,4—0,6 л/га, а также на виноградниках с нормой расхода 0,6—0,8 л/га при 1—2 кратной обработке. Проходит регистрационные испытания на зерновых колосовых культурах с нормой расхода при двукратной обработке посевов с нормой расхода до 1,0 л препарата на гектар.

R-230310 - Z-геометрический изомер Азоксистробина.

Название действующего вещества по ИСО: метил (Z)-2-{2-[6-(2-цианофенокси)-пиримидин-4-илокси]фенил}-3-метоксиакрилат.

Структурная формула:



R-230310 представляет собой кристаллический порошок желтого цвета.

Физико-химические свойства близки к таковым Азоксистробина.

Основной метаболит в процессе фотолиза основного вещества.

Данные по токсикологии вещества фирмой не представлены.

2. Методика определения Азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R-230310) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении веществ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора.

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 при возделывании овощных культур и винограда.

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

Число параллельных определений – 6.

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 0,2 нг (измерение по п. 2.7.1); 5 нг (измерение по п. 2.7.2).

Предел обнаружения в воздухе – 0,002 мг/м^3 (при отборе 10 л воздуха, измерение по п. 2.7.1) и 0,013 мг/м^3 (при отборе 75 л воздуха, измерение по п. 2.7.2).

Диапазон определяемых концентраций – 0,002—0,02 мг/м^3 (измерение по п. 2.7.1); 0,013—0,39 мг/м^3 (измерение по п. 2.7.2).

Среднее значение определения – 93,6 % (для азоксистробина), 92,6 % (для R-230310).

Стандартное отклонение (S) – 6,00 % (для азоксистробина), 5,64 % (для R-230310).

Относительное стандартное отклонение (DS) – 2,45 % (для азоксистробина), 2,30 % (для R-230310).

Доверительный интервал среднего – 6,30 % (для азоксистробина), 5,91 % (для R-230310).

Суммарная погрешность измерения не превышает 23 %.

2.2. Реактивы, растворы, материалы

Азоксистробин ICIA 5504, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,7 %, (Зенека, Великобритания)	
R-230310, аналитический стандарт с содержанием д.в. 96,0 %, (Зенека, Великобритания)	
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии (УФ 210 нм)	**ТУ 6-09-4326—76**
Бумага индикаторная, универсальная	
Вода дистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетонитрилом	**ТУ 6-09-2678—77**

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Жидкостный хроматограф Waters (США) с ультрафиолетовым детектором

Жидкостный хроматограф Милихром (Россия) 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 Lichrosorb RP-18, зернением 5 мкм

Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Kromasil 100-5C8, зернением 5 мкм

Микрошприц для жидкостного хроматографа на 50—100 мкл

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Весы аналитические ВЛА-200	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 10, 100, 250 и 500 мл	ГОСТ 1770—74Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Пробирки центрифужные,	ГОСТ 25336—82Е
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—82Е
Груша резиновая	
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».

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 0,002 мг/м^3 следует отобрать 10 л воздуха, по п. 2.7.2 на уровне 0,013 мг/м^3 – 75 л воздуха.

Отобранные пробы можно хранить при комнатной температуре в течение 10 дней, в холодильнике – в течение месяца.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ (измерение по п.п. 2.7.1.1 и 2.7.2)

В мерную колбу вместимостью 1 000 мл помещают 500 мл ацетонитрила и доливают до метки бидистиллированной водой, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ (измерение по п. 2.7.1.2)

В мерную колбу вместимостью 1 000 мл помещают 400 мл ацетонитрила и доливают до метки бидистиллированной водой, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.3. Подготовка подвижной фазы для растворения образцов и приготовления стандартных растворов

В мерную колбу вместимостью 1 000 мл помещают 250 мл ацетонитрила и доливают до метки бидистиллированной водой, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.4. Кондиционирование колонки

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

2.5.5. Приготовление стандартных растворов

Стандартные растворы азоксистробина (ICIA 5504) и его метаболита (R-230310) с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г вещества в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Растворы хранятся в холодильнике в течение 6 месяцев.

Для приготовления основных стандартных растворов № 1 и 2, содержащих по 10 и 50 мкг/мл азоксистробина (ICIA 5504) и его метаболита (R-230310), соответственно, в мерную колбу вместимостью 100 мл помещают по 10 (№ 1) или по 50 мл (№ 2) стандартных растворов веществ с концентрацией 100 мкг/мл и в первом случае доводят смесью ацетонитрил–вода (25 : 75) до метки. Растворы хранятся в холодильнике в течение 6 месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,01; 0,025; 0,05; 0,1 мкг/мл (измерение по п. 2.7.1) готовят из основного стандартного раствора № 1 соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для растворения образцов (п. 2.5.3).

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 1,0; 4,0; 20,0 и 30,0 мкг/мл (измерение по п. 2.7.2) готовят из основных стандартных растворов № 1 и 2 соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для растворения образцов (п. 2.5.3).

Рабочие растворы хранят в холодильнике не более месяца.

2.5.6. Построение градуировочного графика

2.5.6.1. Градуировочные графики А1 и В1 (измерение по п. 2.7.1).

Для построения градуировочных графиков в инжектор хроматографа вводят по 20 мкл рабочего стандартного раствора смеси Азоксистробина и его метаболита с концентрацией по 0,1; 0,025; 0,05; 0,1 мкг/мл.

2.5.6.2. Градуировочные графики А2 и В2 (измерение по п. 2.7.2).

Для построения градуировочных графиков в инжектор хроматографа вводят по 5 мкл рабочего стандартного раствора смеси Азоксистробина и его метаболита с концентрацией по 1,0; 4,0; 10,0; 20,0 и 30,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочные графики (А1 и В1 или А2 и В2) зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации азоксистробина (ICIA 5504) и его метаболита (R-230310) в растворе в мкг/мл.

2.6. Описание определения

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

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 2 мл (измерение по п. 2.7.1) или 1 мл (измерение по п. 2.7.2) подвижной фазы для растворения образцов (п. 2.5.3), фильтруют или центрифугируют для удаления взвеси и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.1. Жидкостный хроматограф Waters (США) с ультрафиолетовым детектором

2.7.1.1. Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Lichrosorb RP-18, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (50 : 50, по объему).

Скорость потока элюента: 1 мл/мин.

Рабочая длина волны 255 нм.

Чувствительность 0,0025 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы 20 мкл.

Время удерживания Азоксистробина (ICIA 5504) – 6,7—6,9 мин; геометрического изомера R-230310 – 8,7—8,9 мин.

2.7.1.2. Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Kromasil 100-5C8, зернением 5 мкм.

Температура колонки: 35 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (40 : 60, по объему).

Скорость потока элюента: 1 мл/мин.

Рабочая длина волны 255 нм.

Чувствительность 0,0025 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы 20 мкл.

Время удерживания Азоксистробина (ICIA 5504) – 6,25—6,53 мин; геометрического изомера R-230310 – 8,65—9,17 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,2—2,0 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,1 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для растворения образцов (п. 2.5.3).

2.7.2. Жидкостный хроматограф Милихром (Россия) с ультрафиолетовым детектором

Хроматографическая колонка стальная, длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Сепарон С 18, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (50 : 50, по объему).

Скорость потока элюента: 100 мкл/мин.

Рабочая длина волны 254 нм.

Чувствительность 0,2 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы 5 мкл.

Время удерживания Азоксистробина (ICIA 5504) – 5,2—5,4 мин; геометрического изомера R-230310 – 6,4—6,7 мин.

Линейный диапазон детектирования: 5—150 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 30 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для растворения образцов (п. 2.5.3).

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание Азоксистробина ICIA 5504 или R-230310 рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = C \cdot \frac{W}{V}, \text{ где}$$

X – содержание Азоксистробина или R-230310 в пробе воздуха, мг/м^3;

C – концентрация Азоксистробина или R-230310 в хроматографируемом растворе, найденная по калибровочному графику, мкг/мл;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

V – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного 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 МИ2335-95 ГСИ «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

5. Разработчики

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

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

gost.e-ecolog.ru