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 3
Часть 6
МУК 4.1.1408—4.1.1411—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 гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005.— Вып. 3.—Ч. 6.—52 с.

1. Сборник подготовлен: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (акад. 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. 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 24 июня 2003 г.

4. Введены с 30 июня 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

Редакторы Аванесова Л. И., Максакова Е. И.
Технический редактор Климова Г. И.

Подписано в печать 12.05.05

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,25
Заказ 12

Тираж 3000 экз.

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
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отдел реализации, тел. 952-50-89

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

Содержание

Определение остаточных количеств десмедифама
в почве, корнеплодах и ботве сахарной, столовой
и кормовой свеклы методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии. МУК 4.1.1408—03 4

Измерение концентраций десмедифама в воздухе
рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест
методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.
МУК 4.1.1409—03 16

Определение остаточных количеств диквата в почве
и клубнях картофеля спектрофотометрическим методом.
МУК 4.1.1410—03 26

Определение остаточных количеств имазапира
в дикорастущих грибах и ягодах методами высокоэффективной
жидкостной и газожидкостной хроматографии.
МУК 4.1.1411—03 39

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

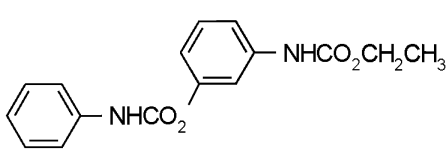
Измерение концентраций десмедифама в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1409—03

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе массовой концентрации десмедифама в диапазонах 0,1—1,0 мг/м^3 (воздух рабочей зоны); 0,008—0,08 мг/м^3 (атмосферный воздух).

Десмедифам – действующее вещество препарата БЕТАНЕС, КЭ (70 г/л десмедифама + 90 г/л фенмедифама + 110 г/л этофумезата), фирма производитель «Август», Россия.

Этил 3-фенилкарбамоилоксифенилкарбамат (IUPAC)



Эмпирическая формула: $C_{16}H_{16}N_2O_4$ М. м.: 300,3

Бесцветное кристаллическое вещество со слабым ароматическим запахом. Температура плавления 120° С. Давление паров при 25° С:

$4{,}0 \times 10^{-5}$ мПа. Растворимость в органических растворителях при 20° С (г/дм^3): изопропанол, ацетон – 400, метанол – 180; этилацетат – 149; хлороформ – 80; толуол – 1,2; гексан – 0,5. Растворимость в воде при 25° С – 7 мг/ дм^3.

Десмедифам стабилен в водной кислой среде, гидролизуется в нейтральной и щелочной средах: DT_{50} – 70 дней (pH 5); 20 ч (pH 7); 10 мин (pH 9).

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 10 250 мг/кг, для мышей > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 4 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 7 400 мг/м^3.

Область применения препарата. Десмедифам рекомендуется к применению в качестве контактного селективного гербицида против однолетних двудольных и злаковых сорняков на посевах сахарной, столовой, кормовой свеклы.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) десмедифама в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м^3, ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения

Измерения концентраций десмедифама выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование десмедифама из воздуха осуществляют на бумажные фильтры «синяя лента», экстракцию с фильтра проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Perkin-Elmer, США)	Номер Госреестра 15945—97
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург) или аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414—78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1° С, пределы измерения 0—55° С	ТУ 215—73Е
Колбы мерные, вместимостью 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные, вместимостью 5 или 10 $см^3$	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2 класса точности, вместимостью 50 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Десмедифам с содержанием действующего вещества не менее 99,5 %, ВНИИХСЗР	
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Кислота ортофосфорная, ч., 85 %	ГОСТ 6652
Ацетон	ГОСТ 2603
Изопропиловый спирт	ТУ 6-09-402—87

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 10394
Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель	
В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917—74
Стаканы химические, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737
Хроматографическая колонка стальная, длиной 20 см, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, 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 работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5)° 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

Перед выполнением измерений проводят очистку ацетона (при необходимости), подготовку подвижной фазы для ВЭЖХ, приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Растворитель сушат над молекулярными ситами 4А и подвергают фракционной перегонке на ректификационной колонне, целиком собранной из стекла с числом теоретических тарелок не менее 30. Сосуд для перегонки погружают в водяную баню и через приемник пропускают медленно струю сухого азота. Затем температуру водяной бани повышают до 70—75° С и прибор промывают парами ацетона, после чего холодильник заполняют водой. До начала отбора главной фракции приемник несколько раз промывают дистиллятом. Перегонку продолжают до тех пор, пока в сосуде для перегонки не останется приблизительно 100 $см^3$ ацетона. Температуру водяной бани следует снижать по мере уменьшения объема ацетона, во всех случаях она не должна превышать температуру кипения ацетона более чем на 20 .

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 470 см^3 воды, 1 см^3 ортофосфорной кислоты, 50 см^3 изопропилового спирта, добавляют 480 см^3 метанола, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.2) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 0,3 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. Исходный раствор десмедифама для градуировки (концентрация 1 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,1 г десмедифама, доводят до метки метанолом, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

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

7.4.2. Раствор № 1 десмедифама для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного стандартного раствора десмедифама с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.4.1.), разбавляют метанолом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.4.3. Рабочие растворы №№ 2—5 десмедифама для градуировки *(концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3).* В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5, 1,0, 2,5 и 5,0 см^3 стандартного 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 десмедифама 0,05, 0,1, 0,25 и 0,5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 3 суток.

7.5. Отбор проб

7.5.1. Воздух рабочей зоны

Отбор проб воздуха проводят 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 аспирируют в течение 5 мин с объемным расходом 1—5 дм^3/мин через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации десмедифама на уровне 0,5 ПДК воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 1 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при 4° С – 7 дней.

7.5.2. Атмосферный воздух

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест». Воздух со скоростью 5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации десмедифама на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать 25 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при 4° С – 7 дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики

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

В инжектор хроматографа вводят по 20 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площадь пика десмедифама.

7.6.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

- жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором Perkin-Elmer (США);
- колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: метанол – изопропиловый спирт – вода – ортофосфорная кислота (48 : 5 : 47 : 0,1, по объему).

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

Рабочая длина волны: 240 нм.

Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Ориентировочное время выхода десмедифама: 11,4—11,7 мин

Линейный диапазон детектирования: 1—10 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор десмедифама с концентрацией 0,5 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой (подготовленной по п. 7.2).

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2 стандартных растворов различной концентрации. Если значения площади отличаются более чем на 5 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

8. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 см^3, заливают 10 см^3 ацетона, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см^3.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35° С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 10 см^3 (воздух рабочей зоны) или 4 см^3 (атмосферный воздух) подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию десмедифама в хроматографируемом растворе.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы – экстракта неэкспонированного фильтра.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию десмедифама в пробе воздуха рабочей зоны (атмосферного воздуха), X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_{20\,(0)}\text{, где}$$

C – концентрация десмедифама в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

$V_{20\,(0)}$ – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к стандартным (давление 760 мм рт. ст., температура 20° С) или нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0° С), дм^3.

$$V_{20} = 0{,}386 \cdot P \cdot ut/(273+T),$$

$$V_0 = 0{,}357 \cdot P \cdot ut/(273+T), \text{ где}$$

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.

Примечание. Идентификация и расчет концентрации десмедифама в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\overline{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d): $|X_1 - X_2| \le d$.

$$d = d_{\text{отн.}} \cdot \overline{X}/100, \text{ мг/м}^3,$$

d – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3;

$d_{\text{отн.}}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10 %).

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, %, $P = 0{,}95$ или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, $P = 0{,}95$,

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100}, \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

11. 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».

12. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волкова В. Н., Гарбузова А. А. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

gost.e-ecolog.ru