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 8
МУК 4.1.1240—4.1.1243—03

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2005

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 8
МУК 4.1.1240—4.1.1243—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 гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005.—44 с.—Вып. 2.—Ч. 8.

ISBN 5—7508—0620—0

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. 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 16 марта 2003 г.

4. Введены впервые.

5. Введены с 1 июля 2003 г.

ББК 51.23+51.21

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

Подписано в печать 24.11.05

Формат 60x88/16 Печ. л. 2,75

Тираж 500 экз. Заказ 31
(1-й завод 1—200 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
отделением издания и редакции ЗНиСО
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение снабжения и сбыта, тел. 952-50-89

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

Содержание

Определение остаточных количеств карбосульфана и его основного метаболита карбофурана в клубнях картофеля и почве; метаболитов карбофурана – 3-гидроксикарбофурана в клубнях картофеля и 3-кетокарбофурана в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1240—03 4

Измерение концентраций феназахина в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1241—03 19

Измерение концентраций трибенурон-метила в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1242—03 28

Определение остаточных количеств бенсульфурон-метила в воде, почве, зерне и соломе риса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1243—03 36

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

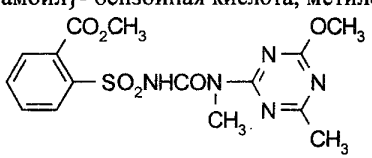
Измерение концентраций трибенурон-метила в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1242—03

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации трибенурон-метила в диапазоне 0,0024—0,024 мг/м^3.

Трибенурон-метил – действующее вещество препарата ГРАНСТАР, СТС (750 г/кг), фирма-производитель Дюпон де Немур Интернэшнл С.А., Швейцария.

2-{[N-(6-метил-4-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)-N-метилкарбамоил]-сульфамоил}- бензойная кислота, метиловый эфир (IUPAC).



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{17}N_5O_6S$.

Молекулярная масса: 395,4.

Светло-коричневое кристаллическое вещество без запаха (технический продукт с содержанием основного вещества > 95 %). Температура плавления 141 °С. Давление паров при 25 °С: $5{,}2 \cdot 10^{-5}$ мПа. Растворимость в органических растворителях при 25 °С (мг/дм^3): ацетонитрил – 54,2; ацетон – 43,8; этилацетат – 17,5; метанол – 3,39; четыреххлористый углерод – 3,12; гексан – 0,028. Растворимость в воде при 20 °С (г/дм^3): 0,05 (pH 5); 2,04 (pH 7).

Константа диссоциации pKa – 5.

Трибенурон-метил стабилен при температуре до 45 °С. Устойчив к гидролизу при pH 8—10, быстро разрушается в водных растворах при pH < 7 и pH > 12. Относительно неустойчив в большинстве органических растворителей.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

Область применения препарата. Трибенурон-метил рекомендуется к применению в качестве послевсходового гербицида широкого спектра активности для борьбы со многими широколистными сорными растениями на посевах зерновых колосовых культур.

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в атмосферном воздухе – 0,003 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 трибенурон-метила выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование трибенурон-метила из воздуха осуществляют на бумажные фильтры «синяя лента», экстракцию с фильтра проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1—5 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы, а также пестициды, применяемые при выращивании зерновых колосовых культур.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф Perkin-Elmer (США) с ультрафиолетовым детектором	№ Госреестра 15945—97
Жидкостный хроматограф Милихром (Россия) с ультрафиолетовым детектором	ТУ 25-7405.0009—89
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
Мерные колбы, вместимостью 50 и 100 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Трибенурон-метил с содержанием действующего вещества 99,4 % (Дюпон, Швейцария)	
Аммиак водный, чда	ГОСТ 3760—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода бидистиллированная или деионизированная	ОСТ 6709—72
Жидкость полиметилсилоксановая ПМС-100	
Кислота ортофосфорная, ч, 85 %	ГОСТ 6652—80
Этиловый спирт	ГОСТ Р 51652—00
Метиловый спирт, хч	ГОСТ 6995—77

3.3. Вспомогательные устройства

Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82Е
Воронка Бюхнера, диаметром 20 мм	ГОСТ 9147—80Е
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 10394—72
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917—76
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737—70
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм (фирма HICHROM)	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Сепарон С18, зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа, вместимостью 50 $мм^3$	
Установка для перегонки растворителей	
Груша резиновая	
Стеклянные палочки	

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 лиц, 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 ацетонитрила, подготовку подвижных фаз для ВЭЖХ, силиконирование стеклянной посуды, приготовление растворов, кондиционирование хроматографических колонок, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка ацетонитрила

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

7.2. Подготовка подвижных фаз для ВЭЖХ

7.2.1. Подвижная фаза № 1

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 560 см^3 бидистиллированной воды, 1 см^3 ортофосфорной кислоты, добавляют 440 см^3 ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.2.2. Подвижная фаза № 2

7.2.2.1. Приготовление 0,2 %-ного раствора ортофосфорной кислоты. В мерную колбу объемом 1 000 см^3 помещают 500 см^3 бидистиллированной воды, 2 см^3 ортофосфорной кислоты, перемешивают, доводят до метки бидистиллированной водой и еще раз тщательно перемешивают.

7.2.2.2. Приготовление подвижной фазы № 2. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 ацетонитрила, 100 см^3 метилового спирта и 400 см^3 0,2 %-ного раствора ортофосфорной кислоты. Смесь тщательно перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Приготовление 0,012 н аммиачного раствора ацетонитрила

В мерную колбу объемом 1 000 см^3 помещают 1,6 см^3 25 %-ного водного раствора аммиака, доводят до метки ацетонитрилом и тщательно перемешивают.

7.4. Силиконирование стеклянной посуды

Для силиконирования стекла (создания на поверхности стекла органилсиликоновой пленки с хорошими гидрофобными и адгезивными свойствами) использован 3 %-ный раствор полиметилсилоксановой жидкости ПМС-100 в хлороформе. Перед силиконированием посуду тщательно моют и обезжиривают, просушивают, затем на несколько минут заливают раствором силикона (возможно его многократное использование). После выдерживания в сушильном шкафу при температуре 180—210 °С в течение 2 ч посуда готова к работе.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. Исходный раствор трибенурон-метила для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г трибенурон-метила, растворяют в 50—70 см^3 0,012 н аммиачного раствора ацетонитрила, доводят до метки этим же раствором, тщательно перемешивают. Раствор хранится в морозильной камере в течение суток.

Рабочие градуировочные растворы трибенурон-метила готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

7.5.2. Рабочие растворы трибенурон-метила для градуировки

7.5.2.1. Градуировочные растворы № 1—5 (концентрация 0,5—5 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 см^3 исходного стандартного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.5.1), доводят до метки подвижной фазой № 2 (п. 7.2.2), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—6 с концентрацией трибенурон-метила 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 и 0,5 мкг/см^3, соответственно.

7.5.2.2. Градуировочные растворы № 6—11 (концентрация 0,05—1,0 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 50 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 см^3 стандартного раствора № 5 с концентрацией 5 мкг/см^3, доводят до метки подвижной фазой № 1 (п. 7.2.1), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 6—11 с концентрацией трибенурон-метила 0,05; 0,1; 0,2; 0,3, 0,5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

Рабочие стандартные растворы готовят непосредственно перед хроматографированием.

7.6. Отбор проб

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 скоро-

стью 5 дм^3/мин аспирируют через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации трибенурон-метила на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать 45—100 дм^3 воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4 °С – 2 дня.

7.7. Кондиционирование хроматографических колонок

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.2) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 0,4 или 0,1 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.8. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации трибенурон-метила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки: растворы №№ 1—5 или растворы №№ 6—11.

При проведении измерений с детектированием при длине волны 230 нм используют растворы для градуировки №№ 6—10, при длине волны 254 нм – растворы №№ 1—5 или № 7—11.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 градуировочного раствора №№ 6—11 или по 10 мм^3 раствора №№ 1—5 и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.7.1. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

7.8.1. Условия хроматографического анализа

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

7.8.1.1. Жидкостный 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: ацетонитрил–вода–орто-фосфорная кислота (44 : 56 : 0,1, по объему)

Скорость потока элюента: 0,4 см^3/мин

Рабочая длина волны: 230 (254) нм

Чувствительность:

0,01 ед. абсорбции на шкалу (длина волны 230 нм)

0,005 ед. абсорбции на шкалу (длина волны 254 нм)

Объем вводимой пробы: 20 мм^3

Ориентировочное время выхода трибенурон-метила: 7,8—8,0 мин

Линейный диапазон детектирования:

1—10 нг (при длине волны 230 нм)

2—20 нг (при длине волны 254 нм)

7.8.1.2. Альтернативные условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Милихром (Россия)

Колонка стальная длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая

Сепарон С18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил–метанол–0,2 %-ная ортофосфорная кислота (50 : 10 : 40, по объему)

Скорость потока элюента: 100 мм^3/мин

Рабочая длина волны: 254 нм

Чувствительность: 0,2 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 10 мм^3

Ориентировочное время выхода трибенурон-метила: 4,3—4,4 мин

Линейный диапазон детектирования: 5—50 нг

Образцы, дающие пики большие чем рабочий градуировочный раствор с максимальной для используемых условий хроматографирования концентрацией, разбавляют соответствующей подвижной фазой.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 1—2 стандартных растворов различной концентрации. Если получаемые результаты отличаются более чем на 6 % 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 этилового спирта, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этилового спирта объемом 10 см^3.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40^{0}С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы № 1 (п. 7.2.1) или в 0,5 см^3 подвижной фазы № 2 (п. 7.2.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.8.1.1 или 7.8.1.2, соответственно.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика.

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

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию трибенурон-метила в пробе атмосферного воздуха, X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot W}{V_0}, \text{ где}$$

C – концентрация трибенурон-метила 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_0 – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), дм^3.

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

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 трибенурон-метила в пробах могут быть проведены с помощью компьютерных программ обработки хроматографических данных.

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): $|X_1 - X_2| \le d$.

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

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

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

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении норматива d выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

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, где

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

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

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

gost.e-ecolog.ru