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 3
Часть 3
МУК 4.1.1395—4.1.1398—03

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

gost.e-ecolog.ru

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 мефенпир-диэтила в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом

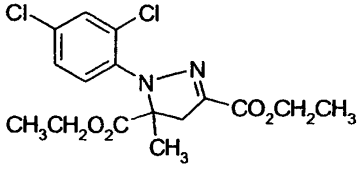
Методические указания
МУК 4.1.1396—03

1. Вводная часть

Мефенпир-диэтил (Хое 107892) – антидот, входящий в состав гербицидных препаратов Пума-супер и Секатора фирмы АгрЭво (Германия).

Название действующего вещества по номенклатуре ИЮПАК: диэтил *(RS)*-1- (2,4-дихлорфенил)-5-метил-2-пиразолин-3,5-дикарбоксилат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{16}H_{18}Cl_2N_2O_4$ М. м.: 373,2

Белое кристаллическое вещество со слабым неспецифическим запахом.

Температура плавления: 50—52 °С.

Плотность при 20 °С: 1,31 кг/м^3.

Давление паров при 25 °С: $1{,}4 \times 10^{-5}$ мм рт. ст.

Хорошо растворим (300 г/л) в н-гексане, толуоле, дихлорметане, метаноле, ацетоне, этилацетате; растворимость в воде – 20 мг/л.

Коэффициент распределения н-октанол/вода: $K = 6783$ при pH 6,3. Вещество стабильно при нормальных условиях хранения.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 4 000 мг/г; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 1 320 мг/м^3 воздуха. Мефенпир-диэтил не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз кролика.

Гигиенические нормативы: ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,3 мг/м^3.

Область применения препарата

Антидот мефенпир-диэтил (Хое 107892) входит в состав гербицидных препаратов Пума-супер и Секатора, применяемых для уничтожения однолетних и многолетних сорных растений в посевах зерновых колосовых культур. В настоящее время Пума-супер 7.5, ЭМВ (69 г/л феноксапроп-П-этил + 75 г/л Хое 107892) проходит регистрационные испытания в России и странах СНГ на озимой и яровой пшенице при норме расхода 0,8—1,2 л/га. Секатор (5 % амидосульфурона, 1,25 % иодосульфурон-метил-натрия и 12,5 % Хое 107892) рекомендуется применять в дозах 150—300 г/га в посевах пшеницы и ячменя.

2. Методика измерения концентраций мефенпир-диэтила (Хое 107892) в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на определении вещества с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов на неподвижной фазе OV-17 или OV-225.

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 пестицидов, входящих в состав препаративных форм гербицидных препаратов, в частности феноксапроп-П-этила, амидосульфурона, 2М-4Х.

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

Число параллельных определений – 6.

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 0,04 нг.

Предел обнаружения в воздухе при отборе 10 дм^3 воздуха – 0,1 мг/м^3.

Диапазон определяемых концентраций – 0,1—1,0 мг/м^3.
Среднее значение определения – 93,12 %.
Стандартное отклонение (S) – 7,51 %.
Относительное стандартное отклонение (DS) – 3,07 %.
Доверительный интервал среднего – 7,89 %.
Суммарная погрешность измерения не превышает 22 %.

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Мефенпир-диэтил (Хое 107892) с содержанием д.в. 99,4 %, (АгрЭво, Германия)	
Азот газообразный, осч	ГОСТ 9293—74
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые н-гексаном	ТУ 6-09-1678—77
н-Гексан, ч	ТУ 6-09-375—78
Натрия сульфат безводный, хч	ГОСТ 4166—76

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов серии «Цвет-500» с пределом детектирования по линдану 4×10^{-13} г/см^3 или другой аналогичного типа	
Колонка хроматографическая, стеклянная, 1 000 × 3 мм, неподвижная фаза 5 % OV-17 на Хроматоне-супер (0,16—0,20 мм)	
Колонка хроматографическая стеклянная, 2 000 × 3 мм, неподвижная фаза 3 % OV-225 на Хромосорбе W(HP) (0,125—0,150 мм)	
Микрошприц емкостью 1 мкл, МШ-10Ф	ТУ 64-1-2850
Аспирационное устройство типа ЭА-1 или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 34104—80Е
Воронки химические конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ25336—82Е
Колбы мерные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 1770—74
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74
Прибор для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е

Цилиндры мерные, вместимостью 10 и 25 мл ГОСТ 1770—74Е
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 2—4 л/мин пропускают через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне 0,1 мг/м^3 следует отобрать 10 л воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, помещенные в герметически закрываемые склянки, можно хранить в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 15 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка гексана

Гексан встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем гексан последовательно промывают водой, 2 %-ным раствором гидроксида натрия и снова водой, после чего его сушат над гидроксидом натрия и перегоняют.

2.5.2. Кондиционирование колонки

Готовую насадку (5 % OV-17 на Хроматоне-супер) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 270 °С в течение 10—12 ч.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор мефенпир-диэтила с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,0100 г препарата, содержащего 99,4 % д.в., в гексане в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике при 4—6 °С не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,04; 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора соответствующим последовательным разбавлением гексаном. Рабочие растворы хранят в холодильнике при 4—6 °С не более 15 дней.

2.5.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора мефенпир-диэтила с концентрацией 0,04; 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 мкг/мл. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации мефенпир-диэтила в растворе в мкг/мл.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл н-гексана, помещают на встряхиватель на 10—15 мин. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями н-гексана объемами последовательно 10 и 5 мл.

Экстракты фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенного в коническую воронку с бумажным фильтром, в мерный цилиндр вместимостью 25 мл, доводят общий объем раствора до метки н-гексаном, перемешивают и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Цвет-550» с детектором постоянной скорости рекомбинации.

Показания электрометра	32×10^{10} ом.
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч.

Колонка стеклянная, 1 000 × 3 мм; неподвижная фаза – 5 % OV-17 на Хроматоне-супер (0,16—0,20 мм)

Температура испарителя	260 °С;
термостата колонки	250 °С;
детектора	320 °С.
Скорость потока газа-носителя (азот)	40 мл/мин.
Объем вводимой пробы	1 мкл.
Время удерживания мефенпир-диэтила	4 мин ± 5 с.
Линейный диапазон детектирования	0,04—0,4 нг.

Альтернативная фаза: 3 % OV-225 на Хромосорбе W(HP) (0,125—0,15 мм); колонка стеклянная, 2 000 × 3 мм;

Показания электрометра	32×10^{10} ом.
Температура испарителя	250 °С;
термостата колонки	235 °С;
детектора	320 °С.

Скорость потока газа-носителя (азот)	30 мл/мин.
Объем вводимой пробы	1 мкл.
Время удерживания мефенпир-диэтила	3 мин ± 5 с.
Линейный диапазон детектирования	0,04—0,4 нг.

Условия хроматографирования те же.

Каждую анализируемую пробу вводят 3 раза и вычисляют среднюю высоту пика.

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,4 мкг/мл, разбавляют н-гексаном.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание мефенпир-диэтила рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{C\,W}{V}, \text{ где}$$

X – содержание мефенпир-диэтила в пробе воздуха, мг/м^3;

C – концентрация мефенпир-диэтила в растворе, найденная по калибровочному графику, мкг/мл;

W – обьем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

V – обьем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный 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 МИ 2335—95 ГСИ «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

5. Разработчики

Дубовая Л. В.; Макеев А. М., к. биол. н.

ВНИИ фитопатологии, 143050, Московская обл, п/о Большие Вяземы, тел 592-92-20.

gost.e-ecolog.ru