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 8
МУК 4.1.1416—03, 4.1.1418—4.1.1420—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, 2007.—43 с.—Вып. 3.—Ч. 8.

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. х. 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

© Роспотребнадзор, 2007
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007

Содержание

Определение остаточных количеств метилизотиоцианата в томатах и огурцах методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1416—03 4

Измерению концентраций тирама в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1418—03 15

Измерение концентраций фенмедифама в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1419—03 24

Измерение концентраций флудиоксонила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1420—03 33

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра
здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
24 июля 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций флудиоксонила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

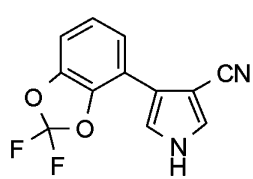
Методические указания МУК 4.1.1420—03

Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны массовой концентрации флудиоксонила в диапазоне 0,1—1,0 мг/м^3.

Флудиоксонил – действующее вещество препарата МАКСИМ, КС (25 г/л), фирма производитель Сингента (Швейцария).

4-(2,2-дифтор-1,3-бензодиоксил-4-ил)-1Н-пиролл-3-карбонитрил (IUPAC)



$C_{12}H_6F_2N_2O_2$.
Мол. масса 248,2.
Бесцветное кристаллическое вещество без запаха.
Температура плавления: 199,8 °С.
Давление паров при 25 °С: 3,9 × 10^{-4} мПа.

Хорошо растворим в ацетоне, этаноле, метаноле, н-октаноле, плохо растворим в гексане; растворимость в воде: 1,5—1,8 мг/л.

Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log P = 4,12 (25 °С).

В биологически активных почвах в аэробных условиях флудиоксонил быстро разлагается или переходит в прочносвязанное состояние: DT_{50} = 10—25 дней.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей> 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 2 600 мг/м^3.

Область применения препарата Флудиоксонил – контактный фунгицид широкого спектра действия с продолжительной активностью, рекомендуемый для предпосевной обработки семян озимой и яровой пшеницы, озимой ржи, кукурузы, подсолнечника и гороха против болезней всходов, а также клубней картофеля против комплекса болезней при хранении. В качестве протравителя семян выпускается препарат в виде 2,5 %-го концентрата суспензии.

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны – 1,0 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 флудиоксонила выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором.

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

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

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

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф Perkin-Elmer (США) с ультрафиолетовым детектором	Номер 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 градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ОСТ 29227
Цилиндры мерные 2-го класса точности, вместимостью 50 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Флудиоксонил с содержанием действующего вещества 99,8 % (Сингента, Швейцария)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
н-Гексан, ч	ТУ-6-09-3375—78
Вода бидистиллированная или деионизированная	ГОСТ 6709
Метиловый спирт, хч	ГОСТ 6995
Изопропиловый спирт (пропанол-2), хч	ТУ 6-09-402—87
Хлороформ (трихлорметан)	ТУ 6-09-4263—76

3.3. Вспомогательные устройства

Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 10394

Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917—76
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Hipersil ODS, зернением 5 мкм	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 80 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Сепарон CGN-CN, зернением 5 мкм	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Силасорб 600, 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 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 ацетонитрила и гексана, подготовку подвижных фаз для ВЭЖХ, приготовление растворов, кондиционирование хроматографических колонок, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка ацетонитрила и гексана

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.

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

7.2. Подготовка подвижных фаз для ВЭЖХ

7.2.1. Подвижная фаза № 1

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 бидистиллированной воды, добавляют 500 см^3 ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.2.2. Подвижная фаза № 2

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500—700 см^3 хлороформа, вносят 5 см^3 метанола и доводят хлороформом до метки, фильтруют.

7.2.3. Подвижная фаза № 3

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 наливают по 40 см^3 изопропанола и метанола, доводят объем раствора в колбе до метки гексаном, фильтруют.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Серия А (измерение по п. 7.6.1.1)

7.3.1.1. Исходный раствор флудиоксонила для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г флудиоксонила, растворяют в 50—70 см^3 ацетонитрила, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Рабочие градуировочные растворы флудиоксонила готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

7.3.1.2. Раствор № 1 флудиоксонила для градуировки в ацетонитриле (концентрация 10 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного стандартного раствора флудиоксонила с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.1.1), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.3.1.3. Рабочие градуировочные растворы № 2—6 (концентрация 0,05—0,50 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 стандартного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.3.1.2), доводят до метки подвижной фазой № 1, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией флудиоксонила 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 и 0,5 мкг/см^3, соответственно. Растворы хранятся в холодильнике в течение 15 дней.

7.3.2. Серия Б (измерение по п. 7.6.1.2.1)

7.3.2.1. Исходный раствор флудиоксонила в подвижной фазе № 2 для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г флудиоксонила, растворяют в 50—70 см^3 подвижной фазы № 2 (п. 7.2.2), доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.3.2.2. Рабочие градуировочные растворы № 7—10 (концентрация 0,5—5,0 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 флудиоксонила в подвижной фазе № 2 с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.2.1), доводят до

метки этим же растворителем, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 7—11 с концентрацией флудиоксонила 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 мкг/см^3, соответственно.

Рабочие стандартные растворы хранятся в холодильнике в течение месяца.

7.3.3. Серия В (измерение по п. 7.6.1.2.2)

7.3.3.1. Исходный раствор флудиоксонила в изопропаноле для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г флудиоксонила, растворяют в 50—70 см^3 изопропанола, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

7.3.3.2. Рабочие градуировочные растворы № 12—16 (концентрация 0,5—5,0 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 флудиоксонила в изопропаноле с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.4.1), доводят до метки подвижной фазой № 3 (п. 7.2.3), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 12—16 с концентрацией флудиоксонила 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 мкг/см^3, соответственно. Рабочие стандартные растворы хранятся в холодильнике в течение месяца.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Воздух со скоростью 1—5 дм^3/мин с помощью электроаспиратора протягивают через бумажный фильтр «синяя лента», закрепленный в фильтродержателе. Для измерения концентрации флудиоксонила на уровне $^1/_2$ ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 1 дм^3 воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при 4 °С – 15 дней.

7.5. Кондиционирование хроматографических колонок

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

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади или высоты хроматографического пика (отн. единицы, мм) от концентрации флудиоксонила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по пяти растворам для градуировки: растворы № 2—6, растворы № 7—11 или растворы № 12—16.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 градуировочного раствора № 2—6 или по 10 мм^3 раствора № 7—11 (или № 12—16) и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1.1; 7.6.1.2.1 (или 7.6.1.2.2). Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

7.6.1. Условия хроматографического анализа

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

7.6.1.1. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Perkin-Elmer (США)

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Hipersil ODS, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (1 : 1, по объему).

Скорость потока элюента: 1 см^3/мин.

Рабочая длина волны: 268 нм.

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 мм^3.

Ориентировочное время выхода флудиоксонила: 8,0—8,5 мин.

Линейный диапазон детектирования 1—10 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 5 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой № 1.

7.6.1.2. Альтернативные условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Милихром (Россия).

7.6.1.2.1. Колонка стальная, длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Силасорб 600, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: хлороформ–метанол (95,5 : 0,5, по объему).

Скорость потока элюента: 100 мм^3/мин.

Рабочая длина волны: 268 нм.

Чувствительность: 0,2 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 10 мм^3.

Ориентировочный удерживаемый объем флудиоксонила: 670 мм^3.

Линейный диапазон детектирования: 5—50 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 5 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой № 2.

7.6.1.2.2. Колонка стальная, длиной 80 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Сепарон CGN-CN, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: н-гексан – метанол – изопропанол (92 : 4 : 4, по объему).

Скорость потока элюента: 100 мм^3/мин.

Рабочая длина волны: 268 нм.

Чувствительность: 0, 2 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 10 мм^3.

Ориентировочный удерживаемый объем флудиоксонила: 600 мм^3.

Линейный диапазон детектирования: 5—50 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 5 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой № 3.

Градуировочную характеристику проверяют ежедневно по анализу двух стандартных растворов различной концентрации. Если значения площади (высоты) хроматографических пиков отличаются более чем на 10 % 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 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 10 см^3 подвижной фазы № 1 или в 1 см^3 подвижной фазы № 2 (№ 3) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.1.1 или 7.6.1.2.1 (7.6.1.2.2), соответственно.

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

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

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию флудиоксонила в пробе воздуха рабочей зоны X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot \frac{W}{V_{20}}, \qquad \text{где}$$

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

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

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

$$V_{20} = 0{,}386 \cdot P \cdot \frac{ut}{273 + T}, \text{ где}$$

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

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

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

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

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/м}^3, P = 0{,}95, \text{ где}$$

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

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

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волкова В. Н. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.). 141000, г. Мытищи Московской обл., ул. Семашко, д. 2, лаборатория аналитических методов контроля.

Телефон: (095) 586-12-76.

Новицкий В. Ф., Марусич Н. И., Капуцкая В. К., Гинько Г. В. (Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт). 220012, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 8/47, тел. 394-375.

gost.e-ecolog.ru