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 июня 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций фенмедифама в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

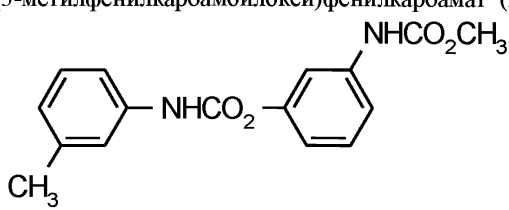
Методические указания МУК 4.1.1419—03

Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации фенмедифама в диапазоне 0,0008—0,0080 мг/м^3.

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

Метил 3-(3-метилфенилкарбамоилокси)фенилкарбамат (IUPAC)



$C_{16}H_{16}N_2O_4$
Мол. масса 300,3.
Бесцветное кристаллическое вещество.
Температура плавления 143—144 °С.
Давление паров при 25 °С: 1,33 × 10^{-6} мПа.

Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/дм^3): ацетон, циклогексанон – 200; метанол – 50; хлороформ – 20; бензол – 2,5; дихлорметан – 16,7; этилацетат – 56,7; толуол – 0,97; гексан – 0,5. Растворимость в воде при 25 °С – 4,7 мг/ дм^3.

Фенмедифам стабилен в водной кислой среде, гидролизуется в нейтральной и щелочной средах: DT_{50} – 50 дней (pH 5); 14,5 ч (pH 7); 10 мин (pH 9).

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

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

Ориентировочно-безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в атмосферном воздухе – 0,001 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 фенмедифама выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

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

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1нг.

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-го класса точности, вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные, вместимостью 5 или 10 $см^3$	ГОСТ 1770
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

Фенмедифам с содержанием действующего вещества не менее 99,0 %, 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	
Установка для перегонки растворителей	
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.

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 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 1 000 $см^3$ 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 фенмедифама для градуировки (концентрация 1 мг/$см^3$)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1 г фенмедифама, доводят до метки метанолом, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

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

7.4.2. Раствор № 1 фенмедифама для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного стандартного раствора фенмедифама 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 фенмедифама для градуировки (концентрация 0,05—0,50 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 фенмедифама 0,05; 0,10; 0,25 и 0,50 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 3-х суток.

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

Для измерения концентрации фенмедифама на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать 125 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 фенмедифама в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по четырем 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-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика фенмедифама.

7.6.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

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: 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 фенмедифама: 12,8—13,1 мин.

Линейный диапазон детектирования: 1—10 нг.

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

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х 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 2 $см^3$ 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 фенмедифама в хроматографируемом растворе.

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

9. Обработка результатов измерений

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

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

C – концентрация фенмедифама 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, отобранного для анализа, приведенного к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), дм^3.

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

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 фенмедифама 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

$(\overline{X} \pm \Delta)$ 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

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