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 7
МУК 4.1.1412—4.1.1415—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. 7.—39 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. 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, акад. РАМН Г. Г. Онищенко 24 июня 2003 г.

4. Введены с 30 июня 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23.+51.21

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

Содержание

Измерение концентраций карбоксина
в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе
населенных мест методом высокоэффективной жидкостной
хроматографии. МУК 4.1.1412—03 4

Измерение концентраций клефоксидима
в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии. МУК 4.1.1413—03 14

Измерение концентраций кломазона в воздухе
рабочей зоны методами высокоэффективной
жидкостной и газожидкостной хроматографии.
МУК 4.1.1414—03 23

Определение кломазона в воде хроматографическими
методами. МУК 4.1.1415—03 32

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

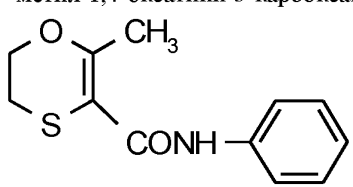
Измерение концентраций карбоксина в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1412—03

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе массовой концентрации карбоксина в диапазонах 0,1—1,0 мг/м^3 (воздух рабочей зоны); 0,01—0,1 мг/м^3 (атмосферный воздух).

Карбоксин – действующее вещество препарата Витарос, ВСК, (198 г/л карбоксина + 198 г/л тирама), фирма-производитель «Август», Россия.

5,6- дигидро-2 –метил-1,4-оксатиин-3-карбоксанилид (IUPAC)



Эмпирическая формула: $C_{12}H_{13}NO_2S$ М. м.: 235,3

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления 91,5—92,5 °С и 98—100 °С (в зависимости от кристаллической структуры). Давление паров при 25 °С : 0,025 мПа. Растворимость в органических

растворителях при 25 °С (г/л): ацетон – 177; дихлорметан – 353; метанол – 88; этилацетат – 93. Растворимость в воде при 25 °С – 199 мг/л. Вещество устойчиво к гидролизу (25 °С, pH 5—9).

Константа диссоциации pKa < 0,5.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль, в атмосферном воздухе – пары и аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс 38200 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 4000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 20 мг/дм^3.

Область применения препарата. Карбоксин – фунгицид, используется для протравливания семян пшеницы, ячменя, против головневых заболеваний, корневых гнилей, плесневения семян.

Предельно допустимая концентрация карбоксина в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м^3, (ОБУВ) в атмосферном воздухе – 0,015 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 карбоксина выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование карбоксина из воздуха осуществляют на бумажные фильтры «синяя лента» (воздух рабочей зоны) или на последовательно соединенные бумажные фильтры «синяя лента» и фильтры из пенополиуретана (атмосферный воздух), экстракцию с фильтров проводят этиловым спиртом.

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

Карбоксин с содержанием действующего вещества не менее 94 % (ВНИИХСЗР, Россия)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326—76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Кислота ортофосфорная, ч, 85 %	ГОСТ 6652
Этиловый спирт	ГОСТ Р 51652

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
Пенополиуретан ППУ	ТУ 2254-153-04691277—95
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
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—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 $(20 \pm 5)^{\circ}$ 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 (при необходимости), подготовку подвижной фазы для ВЭЖХ, приготовление растворов, фильтров из пенополиуретана, 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. Приготовление 0,01М раствора ортофосфорной кислоты

Для приготовления 0,01 М раствора ортофосфорной кислоты в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 0,69 $см^3$ ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 540 $см^3$ 0,01 М ортофосфорной кислоты, добавляют 460 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.4. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.3) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 0,4 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. *Исходный раствор карбоксина для градуировки (концентрация 1 мг/$см^3$).*

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

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

7.5.2. *Раствор №№ 1 карбоксина для градуировки (концентрация 10 мкг/$см^3$*). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ исходного стандартного раствора карбоксина с концентрацией 1 мг/$см^3$ (п. 7.5.1), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.5.3. *Рабочие растворы № 2—5 карбоксина 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. 7.5.2), доводят до метки подвижной фазой (подготовленной по п. 7.3), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией карбоксина 0,05, 0,1, 0,25 и 0,5 мкг/$см^3$, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 3 суток.

7.6. Приготовление фильтров из пенополиуретана для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2—2,5 мм, диаметром 48—50 мм, соответствующим внутреннему диаметру фильтродержателя. Фильтр 3 раза промывают ацетоном порциями 25—30 $см^3$ на воронке Бюхнера, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре.

7.7. Отбор проб

7.7.1. Воздух рабочей зоны

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требова-

ния 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 карбоксина 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 – 5 дней.

7.7.2. 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 последовательно соединенные фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации карбоксина на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать 17 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при 4 °С – 5 дней.

7.8. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации карбоксина 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. 7.8.1. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площадь пика карбоксина.

7.8.1. 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: 0,01 М ортофосфорная кислота ацетонитрил (54 : 46, по объему).

Скорость потока элюента: 0,4 $см^3$/мин.

Рабочая длина волны: 250 нм.

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Ориентировочное время выхода карбоксина: 4,7—4,9 мин.

Линейный диапазон детектирования: 1—10 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор карбоксина с концентрацией 0,5 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой (подготовленной по п. 7.3).

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2 стандартных растворов различной концентрации. Если значения площади 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 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. 7.3) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.8.1.

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

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

9. Обработка результатов измерений

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

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

C – концентрация карбоксина 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.

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

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

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 карбоксина 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): $|X_1 — X_2| \le d$.

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

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. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

gost.e-ecolog.ru