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

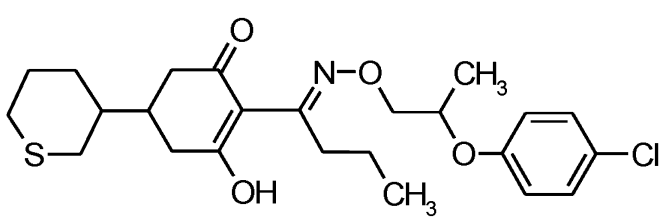
Измерение концентраций клефоксидима в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1413—03

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны массовой концентрации клефоксидима в диапазоне 0,5—5,0 мг/м^3.

Клефоксидим – действующее вещество препарата Аура Плюс, КЭ, (75 г/л), фирма-производитель БАСФ, Германия.

3-гидрокси-5-(*цис*-тиан-3-ил)-2-{1-[(2*RS*)-2-(4-хлорфенокси)пропоксиимино]-бутил}-циклогекс-2-ен-1-он (IUPAC)



Эмпирическая формула: $C_{24}H_{32}ClNO_4S$ М. м.: 466,0

Бесцветная вязкая жидкость без запаха. Температура кипения 185° °С (с разложением). Давление паров при 20 °С: 0,17 мПа. Раство-

римость в органических растворителях при 20 °С (г/л): ацетон и этилацетат – более 700; изопропиловый спирт – 330. Растворимость в воде при 20 °С – 5,31 мг/л. Вещество мгновенно разлагается в водных растворах при pH 5, DT_{50} – 140 дней (pH 7), более 300 дней (pH 9).

Константа диссоциации pKa 5,91.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 4 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 5 200 мг/м^3.

Область применения препарата. Клефоксидим – гербицид системного действия из группы ингибиторов биосинтеза жирных кислот, используется для уничтожения однолетних и многолетних злаковых сорняков в посевах риса.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) клефоксидима в воздухе рабочей зоны – 1 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 клефоксидима выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

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

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 2 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

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 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Клефоксидим с содержанием действующего вещества 98,5 % (БАСФ, Германия)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326—76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995

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
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 ± 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 (при необходимости), подготовку подвижной фазы для ВЭЖХ, приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, 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 0,005 М раствора ортофосфорной кислоты

Для приготовления 0,005 М раствора ортофосфорной кислоты в мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 0,35 $см^3$ ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 550 $см^3$ 0,005 М ортофосфорной кислоты, добавляют 450 $см^3$ 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 клефоксидима для градуировки (концентрация 1 мг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1 г клефоксидима, доводят до метки метанолом, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более месяца.

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

7.5.2. Раствор № 1 клефоксидима для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного стандартного раствора клефоксидима с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.5.1), разбавляют метанолом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение 2 недель.

7.5.3. Рабочие растворы №№ 2—5 клефоксидима для градуировки (концентрация 0,1—1,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0, 2,5, 5,0 и 10,0 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 клефоксидима 0,1, 0,25, 0,5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы готовятся и используются в день анализа.

7.6. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования 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 клефоксидима на уровне 0,5 ОБУВ 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. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации клефоксидима 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. 7.7.1. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площадь пика клефоксидима.

7.7.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: 0,005 М ортофосфорная кислота – ацетонитрил (55 : 45, по объему).

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

Рабочая длина волны: 250 нм.

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Ориентировочное время выхода клефоксидима: 8,9—9,1 мин.

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор клефоксидима с концентрацией 1,0 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 7 % 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 $см^3$ метанола, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями метанола, 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 5 $см^3$ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.3) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.7.1.

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

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

9. Обработка результатов измерений

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

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

C – концентрация клефоксидима 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} – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С)

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

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 клефоксидима 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): $|X_1 — X_2| \le d$.

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

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

$d_{отн.}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 15 %).

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