Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1941—4.1.1954—05

Издание официальное

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О37

О37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—140 с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 8.75

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав потребителей и
благополучия человека
Г.Г. Онищенко
18 июня 2005 г.
МУК 4.1. 1982-05
Дата введения: 18.06.05

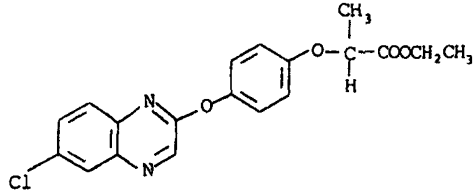
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций хизалофоп-П-этила в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации хизалофоп-П-этила в диапазоне 0,004 – 0,04 мг/м^3.

Хизалофоп-П-этил - действующее вещество препарата МИУРА, КЭ, (125 г/л) производитель ЗАО Фирма «Август».

(R)-2-[4-(6-хлорхиноксалин-2-илокси)фенокси] пропионовой кислоты этиловый эфир (IUPAC)



$C_{19}H_{17}ClN_2O_4$

Мол. масса 372.8

Бесцветное или светло-бежевое кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления 76,1-77,1^{0}С. Давление паров при 20^{0}С: 1,1x10^{-4} мПа. Растворимость в органических растворителях (г/дм^3): ацетон, этилацетат, ксилол – более 250; 1,2-дихлорэтан – более 1000 (при 22-23^{0}С); метанол – 34,87; н-гептан – 7,17 (при 20^{0}С). Растворимость в воде при 20^{0}С – 0,61 мг/дм^3.

Хизалофоп-П-этил стабилен в водной нейтральной и кислой средах, не стабилен в щелочной среде: DT_{50} - менее 1 суток (pH 9), устойчив к нагреванию, а также в органических растворителях.

Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - 1182-1210 мг/кг; для мышей 1753-1805.

Область применения препарата

МИУРА, КЭ - послевсходовый гербицид для борьбы с однолетними и многолетними злаковыми сорными растениями.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) хизалофоп-П-этила в атмосферном воздухе - 0,01 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью (δ), не превышающей ± 25%, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения

Измерения концентраций хизалофоп-П-этила выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование хизалофоп-П-этила из воздуха осуществляют на бумажные фильтры "синяя лента", экстракцию с фильтра проводят этанолом.

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

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Waters, США)	Номер в Государственном реестре средств измерений 15311-02
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 1000 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го 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-го класса точности вместимостью 50, 500 и 1000 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Хизалофоп-П-этил с содержанием действующего вещества не менее 98,3% (ВНИИХСЗР, Россия)	
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326-76
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

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 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 см^3	ГОСТ 10394
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	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, 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 ГОСТу 12.1005.

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 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 $(20\pm5)^0$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

7.1.2. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 300 $см^3$ бидистиллированной воды, добавляют 700 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.2.) при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. Исходный раствор хизалофоп-П-этила для градуировки (концентрация 1 мг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1 г хизалофоп-П-этила доводят до метки ацетонитрилом, 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 хизалофоп-П-этила для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ исходного стандартного раствора хизалофоп-П-этила с концентрацией 1 мг/$см^3$ (*п. 7.4.1.*), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

7.4.3. Рабочие растворы № 2–4 хизалофоп-П-этила 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. 7.4.2.), доводят до метки подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией хизалофоп-П-этила 0.05, 0.1, 0.25 и 0.5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 3-х суток.

7.5. Отбор проб

Отбор проб атмосферного 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 2 - 5 дм^3/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации хизалофоп-П-этила на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать 12,5 дм^3 воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4 ^{0}С - 5 дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации хизалофоп-П-этила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м 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 хизалофоп-П-этила.

7.6.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф «Breeze» с ультрафиолетовым детектором (фирма Waters, США)

Колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил – вода (7:3, по объему)

Скорость потока элюента: 1 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 236 нм

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода хизалофоп-П-этила: 8,5 – 8,8 мин

Линейный диапазон детектирования: 1 - 10 нг

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор хизалофоп-П-этила с концентрацией 0,5 $мкг/см^3$, разбавляют подвижной фазой (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 градуировочные растворы.

8. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, заливают 10 $см^3$ этанола, оставляют на 4 - 5 минут, периодически перемешивая. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола объемом 10 $см^3$.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35^0С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 2-х $см^3$ подвижной фазы (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 хизалофоп-П-этила в хроматографируемом растворе.

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

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию хизалофоп-П-этила в пробе воздуха рабочей зоны (X, $мг/м^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_0 \text{ , где}$$

C - концентрация хизалофоп-П-этила 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, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 0°С), дм^3.

$$V_0 = 0{,}357 * P * ut/(273+T),$$

где T - температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), град.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 хизалофоп-П-этила 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): $|X_1 - X_2| \leq d$.

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

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 ГОСТ ИСО 5725–1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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