Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1234—4.1.1235—03

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний МУК 4.1.1234—4.1.1235—03

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 госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—24 с.

ISBN 5—7508—0521—2

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. хим. 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.

4. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

Редакторы Глазкова М. Ф., Акопова Н. Е.
Технический редактор Ломанова Е. В.

Подписано в печать 12.05.04

Формат 60x88/16 **Печ. л. 1,5**

Тираж 3000 экз. **Заказ 44**

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11.
Отделение реализации, тел. 198-61-01

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора *Минздрава России*, 2004

Содержание

Определение остаточных количеств Фенамидона и его метаболитов (RPA 405862 и RPA 408056) в воде, почве, картофеле, томатах, луке и огурцах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1234—03 4

Измерение концентраций Фенамидона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1235—03 18

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения – 1 июля 2003 г.

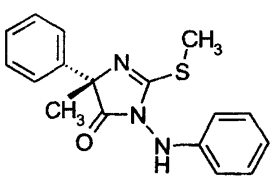
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций фенамидона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1235—03

1. Вводная часть

Фирма производитель: Байер КропСайенс (Германия).
Торговое название: Сектин (Секур).
Действующее вещество: фенамидон.
(+)-(4S)-4-метил-2-метилтио-4-фенил-(1H)-1-фениламино-2-мидазолин-5-он (ИЮПАК).
Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{17}H_{17}N_3OS$ М. м.: 311
Бесцветное кристаллическое вещество без запаха.
Температура плавления: 137 °С.
Давление паров при 20 °С: $3,4 \times 10^{-7}$ Па.
Коэффициент распределения н-октанол/вода: К $\log P_{ow} = -2,8$.

Растворимость при 20 °С (г/л): вода – 25, ацетон – 250, дихлорметан – 330, гексан – 0,001, метанол – 12, ацетонитрил – 86.

Стабильность к гидролизу $ДТ_{50}$ – 22 дня (pH 9), более месяца (pH 5—7).

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/г; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – 2,1 мг/дм^3 воздуха.

Гигиенические нормативы: ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3.

Область применения препарата. Фенамидон – специфический системный фунгицид широкого спектра действия. Высокоэффективен против возбудителей фитофтороза картофеля и томатов, ложной мучнистой росы огурцов и лука. Обычно применяется в смеси с препаратами контактного действия. В настоящее время проходит регистрационные испытания смесевой препарат Сектин, ВДГ (100 г фенамидона + 500 г манкоцеба в 1 кг препарата) при норме расхода фунгицида 1,25 кг/га и 3—4-кратной обработе за сезон.

Фенамидон весьма лабильное соединение и достаточно быстро метаболизируется в растениях и объектах окружающей среды. В воде и растениях фенамидон разрушается с образованием 5-метил-5-фенил-3-фениламиноимидазолидин-2,4-диона (RPA 405862), в почве до 5-метил-2-метилтио-5-фенил-3,5-дигидроимидазол-4-она (RPA 408056).

2. Методика измерения концентраций фенамидона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана на определении вещества с помощью обращенно-фазной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием аэрозоля на бумажные фильтры «синяя лента». Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративной формы, в т. ч. манкоцеба.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода (P = 0,95)

Число параллельных определений – 6.

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 2 нг.

Предел обнаружения в воздухе при отборе 20 $дм^3$ воздуха – 0,01 $мг/м^3$.

Диапазон определяемых концентраций – 0,01—0,1 $мг/м^3$.

Среднее значение определения – 93,08 %.

Стандартное отклонение (S) – 2,57 %.

Относительное стандартное отклонение (DS) – 1,13 %.

Доверительный интервал среднего – 2,90 %.

Суммарная погрешность измерения не превышает 20 %.

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Фенамидон с содержанием д.в. 95,7 % (Авентис КропСайенс, Германия)	
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии	ТУ 6-09-4326—76
Вода дистиллированная, деионизованная или перегнанная над KMO_4	
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетоном	ТУ 6-09-1678—77
Калия перманганат	ГОСТ 20490—75
Метилен хлористый	ГОСТ 12794—80
Натрия сульфат безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77
Фосфора пентоксид, ч	МРТУ 6-09-5759—69
Подвижная фаза для ВЭЖХ: смесь ацетонитрил–вода (63 : 37, по объему)	

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором фирмы Altex (США) или аналогичный

Самописец регистрирующий фирмы Kipp a Zonen BD 41 или аналогичный

Хроматографическая колонка стальная, длиной 20 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Lichrosorb RP-18, зернением 5 мкм

Хроматографическая колонка стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Kromasil 100A-C18, зернением 7 мкм

Микрошприц для жидкостного хроматографа, вместимостью 100 мкл	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 34104—80Е
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Аспирационное устройство типа ЭА-1 или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Колбы мерные, вместимостью 100 и 1 000 мл	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные, вместимостью 500 и 1 000 мл	ГОСТ 1770—74Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336—82Е
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82Е
Груша резиновая	
Фильтродержатели	
Стеклянные палочки	

2.4. Отбор проб

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

Воздух со скоростью 4 л/мин пропускают через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне 0,01 мг/м^3 следует отобрать 20 л воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, помещенные в герметически закрываемые склянки, можно хранить в холодильнике при 4—6 °С в течение 7 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Хлористый

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

Ацетонитрил сушат над пентоксидом фосфора и перегоняют; отогнанный растворитель повторно перегоняют над углекислым калием.

2.5.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Отмеряют 630 мл ацетонитрила, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 мл, добавляют 370 мл бидистиллированной воды, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.3. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ смесью ацетонитрил–вода (63 : 37, по объему) при скорости подачи растворителя 1 мл/мин в течение 30—45 мин до получения стабильной базовой линии.

2.5.4. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор фенамидона с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,010 г вещества, содержащего 99,5 % д.в., в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,04; 0,08; 0,2 и 0,4 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора фенамидона соответствующим последовательным разбавлением подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 2.5.2). Рабочие растворы хранят при температуре не выше 4 °С не более 7 дней.

2.5.5. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 50 мкл рабочего стандартного фенамидона с концентрацией 0,04; 0,08; 0,2 и 0,4 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации фенамидона в растворе в мкг/мл.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл хлористого метилена, помещают на встряхиватель на 4—5 мин. Растворитель сливают, отжимая фильтр

стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями хлористого метилена объемом 7—8 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 5 мл подвижной фазы для ВЭЖХ (п. 2.5.2), фильтруют или центрифугируют для удаления взвеси и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Altex (США).

Колонка стальная, длиной 20 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Lichrosorb RP-18, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (63 : 37, по объему).

Скорость потока элюента: 0,7 мл/мин.

Рабочая длина волны: 240 нм.

Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 50 мкл.

Время удерживания фенамидона: около 6 мин.

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,4 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 2.5.2).

Альтернативная неподвижная фаза

Хроматографическая колонка стальная (15 × 4 мм), заполненная Kromasil 100A-C18 (5 мкм).

Скорость потока элюента: 0,6 мл/мин.

Условия хроматографирования: те же.

Время удерживания фенамидона: около 6 мин.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание фенамидона рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

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

X – содержание фенамидона в пробе воздуха, мг/м^3;

C – концентрация фенамидона в хроматографируемом растворе, найденная по калибровочному графику, мкг/мл;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

V – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), $дм^3$.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами.

4. 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.

5. Разработчики

Дубовая Л. В., Макеев А. М., к. биол. н.

ВНИИ фитопатологии, 143050, Московская обл., п/о Большие Вяземы, тел. 592-92-20.

gost.e-ecolog.ru