4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1417 - 03; 4.1.1421 - 4.1.1425 -03;

4.1.1473 - 4.1.1477 - 03; 4.1.1785 - 4.1.1792 - 03

Выпуск 3
Часть 9

Издание официальное

Москва • 2007

gost.e-ecolog.ru

154

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения
Российской Федерации

Г.Г. Онищенко

31.10.03 МУК 4.1. 1788-03

Дата введения: 01.02.2004 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций цинидон-этила в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии

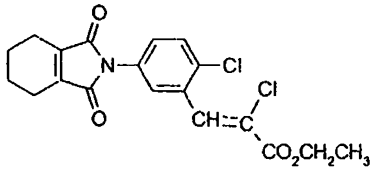
1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Фирма производитель: БАСФ (Германия)

Торговое название: ЛОТУС Д

Действующее вещество: цинидон-этил

(Z)-Этил-2-хлор-3-[2-хлор-5-(1,3-диоксо-4,5.6,7-тетрагидроизоиндол-2-ил)фенил] акрилат (IUPAC)



Эмпирическая формула: $C_{19}H_{17}Cl_2NO_4$

Молекулярная масса: 394,2

Кристаллическое вещество белого цвета без запаха

Температура плавления: 112,2 - 112,7° С

Давление паров при 20° С : менее $1,0*10^{-7}$ мбар

Растворимость в органических растворителях при 25°С (г/дм^3): ацетон, этилацетат, толуол - 100-200; метанол - 5-10; дихлорметан - более 200; н-гептан - 1,0-2,0. Растворимость в воде - 0,057 мг/дм^3.

Цинидон-этил не стабилен в водных растворах при pH 3-5, 7 и 9.

Период полураспада вещества в почве 4 - 4,5 дня.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 2000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 2000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс - 5,3 мг/л.

Область применения препарата

Цинидон-этил - гербицид системного действия из группы производных акриловой кислоты, подавляет развитие двудольных сорняков в посевах зерновых колосовых культур.

Проходит регистрационные испытания в России и странах СНГ под торговым названием Лотус Д, К.Э., комбинированный препарат, содержащий цинидон-этил (50 г/дм^3) и 2,4-Д в виде изооктилового эфира (633 г/дм^3).

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны - 0,8 мг/м^3, в атмосферном воздухе - 0,01 мг/м^3.

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИНИДОН-ЭТИЛА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана на определении цинидон-этила методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов или 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 том числе 2,4-Д изооктилового эфира.

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

Число параллельных определений: 6

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме: 0,1 нг (измерение по п. 2.7.1., ГЖХ) и 2 нг (измерение по п. 2.7.2., ВЭЖХ).

Предел обнаружения в воздухе (при отборе 10 дм^3): 0,05 мг/м ^{3}

Диапазон определяемых концентраций: 0,05 - 0,5 мг/м^3

Среднее значение определения: 98%.

Стандартное отклонение (S): 6,89% (ГЖХ), 2,20% (ВЭЖХ).

Относительное стандартное отклонение (DS): 2,81% (ГЖХ), 0,90% (ВЭЖХ),

Доверительный интервал среднего: ± 7,22 (ГЖХ), ± 2,31% (ВЭЖХ),

Суммарная погрешность измерения не превышает 20% (ГЖХ), 12% (ВЭЖХ).

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Цинидон-этил с содержанием д.в. 99,6%, (БАСФ, Германия)

Азот особой чистоты, из баллона, ГОСТ 9293-79

Ацетон, ч, ГОСТ 2603-79

Ацетонитрил для хроматографии, хч, ТУ 6-09-4326-76

Вода бидистиллированная или деионизованная

н-Гексан, хч, ТУ 6-09-4521-77

Метиловый спирт, хч, ГОСТ 6995-77

Этиловый эфир уксусной кислоты, ч, ГОСТ 22300-76

Инертон N-AW-DMCS с 5% E-301 (0,16 -0,20 мм)

Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные, ТУ 6-09-2678-77, предварительно промытые последовательно этанолом, затем этилацетатом или ацетоном.

Стекловата

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф "Цвет" или аналогичный, снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) с пределом детектирования по линдану 4 x 10^{-14} г/см^3

Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором фирмы Perkin-Elmer (США) или аналогичный

Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм. содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм.

Микрошприц типа МШ-1М , ТУ 2.833.105, вместимостью 1 мкл

Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 - 100 мкл

Аспирационное устройство типа ЭА-1,ТУ 25-11-1414-78, или аналогичное

Барометр, ТУ 2504-1797-75.

Весы аналитические типа ВЛА-200, ГОСТ 34104-80Е

Насос водоструйный, ГОСТ 10696-75

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-76 или аналогичный

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 ^{0} С, пределы измерения 0-55^0 С, ГОСТ 215-73Е

Воронки химические, конусные, диаметром 34-40 мм, ГОСТ2533682 Е

Колбы грушевидные со шлифом, ГОСТ 10394-72, вместимостью 100 мл.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 50 и 100 мл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2 и 5 мл.

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74Е, вместимостью 10, 50 и 250 мл.

Пробирки центрифужные, ГОСТ 25336-82Е

Ректификационная стационарная установка РУТ, ТУ 25-11-1103-75

Стаканы химические, ГОСТ 25336-82Е, вместимостью 100 мл

Груша резиновая

Стеклянные палочки

Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении

Фильтродержатели

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".

В течение 15 минут последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух с объемным расходом 2 - 4 $дм^3$/мин аспирируют в течение 5 мин через фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации цинидон-этила 0,05 $мг/м^3$ необходимо отобрать 10 $дм^3$ воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике при температурс 4-6^0 С в течение 20-ти дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка органических растворителей

2.5.1.1. 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.

2.5.1.2.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^{0}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 ^{0}.

2.5.1.3. Очистка гексана

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

2.5.1.4. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5%-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют.

Необходимую чистоту растворителя можно достичь перегонкой коммерческого этилацетата на ректификационной колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

2.5.2. Метод ГЖХ. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (5% Е-301 на Инертоне N-AW-DMCS) засыпают в стеклянную колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, ацетоном и гексаном, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 270 °С в течение 16-20 часов

2.5.3. Метод ВЭЖХ

2.5.3.1.Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 мл помещают 50 мл метилового спирта, 300 мл бидистиллированной воды и 650 мл ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

2.5.3.2. Кондиционирование колонки

Промывают колонку для ВЭЖХ смесью ацетонитрил - метанол - вода, (65 : 5 : 30, по объему) в течение 30 - 45 мин при скорости подачи растворителя 1 мл/мин до получения стабильной базовой линии.

2.5.4. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор цинидон-этила с содержанием 1 мг/мл готовят растворением 0,0500 г вещества в этилацетате (измерение по п. 2.7.1., ГЖХ) или ацетонитриле (измерение по п п. 2.7.2., ВЭЖХ) в мерной колбе на 50 мл. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Для приготовления стандартного раствора цинидон-этила с содержанием 10 мкг/мл в мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 1 мл основного стандартного раствора (1 мг/мл), доводят объем до метки гексаном (измерение по п.

2.7.1., ГЖХ) или ацетонитрилом (измерение по п п. 2.7.2., ВЭЖХ). Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 и 1,0 мкг/мл готовят путем последовательного разбавления раствора, содержащего 10 мкг/мл цинидон-этила в гексане или ацетонитриле, гексаном (измерение по п. 2.7.1., ГЖХ) или подвижной фазой для ВЭЖХ (измерение по п п. 2.7.2., ВЭЖХ). Растворы хранятся в холодильнике в течение 3-х дней.

2.5.5. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 20 мкл (ВЭЖХ) или 1мкл (ГЖХ) рабочих стандартных растворов цинидон-этила с концентрацией 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 и 1,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты (ГЖХ) или площади (ВЭЖХ) хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график (А или Б) зависимости высоты или площади хроматографического пика (в мм или относительных единицах, соответственно) от концентрации цинидон-этила в растворе (в мкг/мл).

2.6.Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл этилацетата или смеси гексан-ацетон (9:1, по объему), оставляют на 5 - 7 минут, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этилацетата (или смеси гексан-ацетон, 9:1) объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 40 - 45^0 С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 5 мл гексана (измерение по п. 2.7.1., ГЖХ) или подвижной фазы для ВЭЖХ (измерение по п. 2.7.2., ВЭЖХ), центрифугируют или фильтруют через слой стекловаты, помещенный в конусную химическую воронку, и хроматографируют.

2.7.Условия хроматографирования

2.7.1. ГЖХ

Хроматограф газовый "Цвет-560" с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная 5% Е-301 на Инертоне N-AW-DMCS (0,16 - 0,20 мм)

Рабочая шкала электрометра $64*10^{10}$ ом

Скорость движения ленты самописца 200 мм/час

Температура термостата колонки - 270° С

детектора - 350° С

испарителя - 290° С

Скорость газа-носителя (азота) - 30 ± 2 мл/мин

Объем вводимой пробы - 1 мкл

Время выхода цинидон-этила - 3 мин 15 сек

Линейный диапазон детектирования: 0,1 - 1 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1 мкг/мл, разбавляют гексаном.

2.7.2. ВЭЖХ

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором фирмы Perkin-Elmer (США)

Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил - метанол - вода (65 : 5 : 30, по объему)

Скорость потока элюента: 1 мл/мин

Рабочая длина волны: 236 нм

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 мкл

Время выхода цинидон-этила: 6,49 - 6,52 мин

Линейный диапазон детектирования: 2 - 20 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

ПРИМЕЧАНИЕ - Время удерживания 2,4-Д изооктилового эфира (компонента препаративной формы Лотус Д) составляет 28,3 - 28,4 мин, поэтому при анализе натурных образцов последующую пробу необходимо вводить в инжектор хроматографа не ранее чем через 30 мин.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание цинидон-этила рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = C * W/V \text{ , где}$$

X - содержание цинидон-этила в пробе воздуха, мг/м3;

C - концентрация цинидон-этила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

V - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 20 ^{o} C), дм ^{3}.

$$V= 0,386 *P* u t/(273+T),$$

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.

3.ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Необходимо соблюдать требования безопасности при работе в химических лабораториях в соответствии с "Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемиологического режима и личной гигиены при работе в лечебных и санитарно-эпидемиологических учреждениях системы МЗ СССР" (N 2455-81 от 20.10.81 г.), а также требования, изложенные в документации на приборы.

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

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волчек С.И., Волкова В.Н., (Московский НИИ гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.)

gost.e-ecolog.ru