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 2
Часть 3
МУК 4.1.1221—4.1.1223—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.—30 с.—Вып. 2.—Ч. 3.

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. Довгилевич А. В.); 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 16 марта 2003 г.

4. Введены с 1 июля 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.23+51.21

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

Содержание

Измерение концентраций клетодима и его основных метаболитов клетодим сульфона и клетодим сульфоксида в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1221—03 4

Измерение концентраций кломазона в ботве и корнеплодах сахарной свеклы, корнеплодах моркови и клубнях картофеля методом газожидкостной хроматографии (дополнение к № 5006-89): МУК 4.1.1222—03 14

Определение остаточных количеств метрибузина в клубнях картофеля методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1223—03 23

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 клетодима и его основных метаболитов клетодим сульфона и клетодим сульфоксида в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1221—03

1. Вводная часть

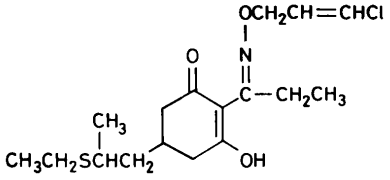
Фирма производитель: ТОМЕН АГРО ИНК., (Япония)

Торговое название: СЕЛЕКТ, КЭ, ТМ-5403, КЭ, ЦЕНТУРИОН КОМБИ, КЭ.

Действующее вещество: Клетодим (ISO).

(E,E)-(±)-2-{1-[[3-хлоро-2-(пропенил)окси]имино]пропил}-5-[2-(этилтио)пропил]-3-гидрокси-2-циклогексен-1 (IUPAC)

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{17}H_{26}ClNO_3S$.

Молекулярная масса: 359,92.

Химически чистый клетодим представляет собой вязкую жидкость светло-желтого цвета со слабым ароматическим запахом.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль + пары.

Удельная масса технического клетодима – 1140 кг/м^3.

Давление паров при 25 °С менее 0,013 мПа.

Разлагается при температуре ниже точки кипения.

Растворимость в воде 54 мг/л при pH = 7.

Растворимость в органических растворителях: более 900 г/л в большинстве растворителей.

Коэффициент распределения в системе октанол-вода – $1,5 \cdot 10^7$.

Температура вспышки 62 °С.

Клетодим нестабилен. Разлагается под действием УФ света, при повышенных температурах и экстремальных значениях pH. В аэробных условиях окисляется и разлагается с периодом полураспада от 1 до 3 дней. Относительно устойчив в водных растворах с pH 7—10 при отсутствии солнечного света. Период полураспада в результате гидролиза в водных растворах с pH 7 и pH 9 составляет 300 и 310 дней соответственно.

Основные продукты метаболизма – клетодим сульфон и клетодим сульфоксид.

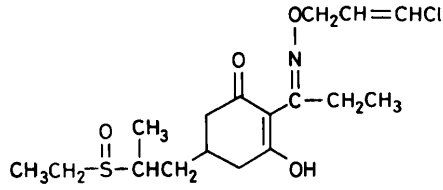
Основные метаболиты

Клетодим сульфоксид.

Название по ИСО: клетодим сульфоксид.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (E,E)-(±)-2-{1-[[3-хлоро-2-(пропенил) окси] имино] пропил}-5-[2-(этилсульфоксид) пропил]-3-гидрокси-2-циклогексен-1

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{17}H_{26}ClNO_4S$.

Молекулярная масса: 375,9.

Химически чистый клетодим сульфоксид представляет собой белое кристаллическое вещество.

Растворимость в органических растворителях: хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

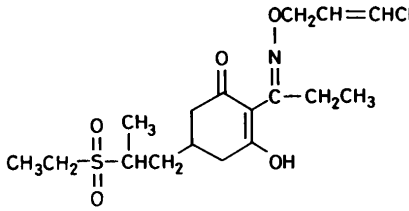
Является основным метаболитом при разложении клетодима в почве в аэробных условиях, в воде (при условиях способствующих фотолизу) и растениях. Клетодим сульфоксид нестабилен. Период полураспада в почве от 2,5 до 20 дней.

Клетодим сульфон.

Название по ИСО: клетодим сульфон.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (E,E)-(±)-2-{1-[[3-хлоро-2-(пропенил) окси] имино] пропил}-5-[2-(этилсульфон)пропил]-3-гидрокси-2-циклогексен-1.

Структурная формула:



Химически чистый клетодим сульфон представляет собой белое кристаллическое вещество.

Растворимость в органических растворителях: хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Является одним из основных метаболитов при разложении клетодима в почве в аэробных условиях. Клетодим сульфон нестабилен. Период полураспада в почве от 1 до 2 дней.

Гигиенические нормативы для клетодима:

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,7 мг/м^3.

Область применения препарата: послевсходовый гербицид для применения на широколистных культурах (свекле, картофеле, моркови, луке, льне, масличных культурах, бобовых и других) для борьбы с одно- и многолетними травами.

2. Методика измерения концентраций клетодима и его основных метаболитов клетодим сульфона и клетодим сульфоксида в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана на определении клетодима и его основных метаболитов – клетодим сульфоксида и клетодим сульфона методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых для борьбы с сорной растительностью, защиты овощных и масличных культур от вредителей и болезней (хлор- и фосфорорганические пестициды, амиды, тио- и дитиокарбаматы, синтетические пиретроиды).

Избирательность метода обеспечивается селективным детектором и использованием неподвижных фаз различной полярности.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода

Метрологическая характеристика метода представлена в таблице.

Таблица

Доверительный интервал и полнота определения клетодима (6 параллельных определений для каждой концентрации)

Внесено клетодима, мг/м^3	Определено клетодима, мг/м^3	Доверительный интервал, мг/м^3	Средняя полнота определения, %
0,003	0,0022	0,00011	73
0,005	0,0043	0,0004	86
0,02	0,019	0,0014	95
0,1	0,093	0,0079	93

Минимально детектируемое количество клетодима и его метаболитов в хроматографируемом объеме – 4 нг.

Предел обнаружения клетодима в воздухе рабочей зоны – 0,003 мг/м^3 (при отборе 100 литров воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций – 0,003—0,10 мг/м^3.
Среднее значение определения – 87,1 %.
Стандартное отклонение (*S*) – 9,2 %.
Относительное стандартное отклонение (*DS*) – 10,5 %.
Доверительный интервал среднего – ± 10,6 %.
Суммарная погрешность измерений – ± 12,2 %

Указанное значение полноты определения достигается при выполнении анализов за 4—8 ч в течение одного рабочего дня. При увеличении длительности анализа более 8 ч полнота определения снижается из-за нестабильности определяемых соединений.

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Клетодим, аналитический (98 %, Томен Агро Инк., Япония)	
Клетодим сульфон, аналитический (98 %, Томен Агро Инк., Япония)	
Клетодим сульфоксид, аналитический (98 %, Томен Агро Инк., Япония)	
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, ОП-3, осч	ТУ 6—09—3534—74
Бумага фильтровальная	ТУ 6—091678—86
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Гелий газообразный	ТУ 15—970—80
Основные стандартные растворы клетодима, клетодим сульфоксида и клетодимсульфона с концентрацией 1 мг/мл и рабочие стандартные растворы с концентрацией 1, 2, 5, 10 мкг/мл в ацетонитриле	
Раствор этанол-вода в соотношении 8 : 2 по объему	
Уксусная кислота (ледяная), хч	ГОСТ 61—75
Фильтры бумажные «синяя лента»	ТУ 6—09—1678—77
Чашки Петри	ГОСТ 25336—82
Этанол, осч	ТУ 6—09—4512—77

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф жидкостной высокого давления (Цвет серий 300, импортные хроматографы высокого давления фирм Hewlett Packard, Varian и др.), снабженный УФ-детектором и двумя последовательно соединенными колонками:

I – предколонка стальная, заполнена сорбентом с привитой фазой C_{18} с диаметром частиц 10 мкм (Partisil-10 ODS-2), длина колонки – 30 мм, внутренний диаметр – 4,6 мм.

II – колонка основная, заполнена сорбентом с привитой фазой C_8 с диаметром частиц 6 мкм (Zorbax C_8), длина колонки – 250 мм, внутренний диаметр – 4,6 мм.

Аспиратор, ЭА-1А или аналогичный	ТУ 25—11—1590—81
Барометр	ТУ 2504—1797—75
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 34104—80Е
Воронки химические, конусные	ГОСТ 25336—82
Испаритель вакуумный ротационный ИР-1М или аналогичный	ТУ 25—11917—74
Колбы круглодонные со шлифом вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы мерные, вместимостью 25, 50, 100 и 1000 мл	ГОСТ 1770—74
Микропипетки	ГОСТ 20292—74
Микрошприц МШ-10, МШ-10М	ТУ 2—833—106
Насос стеклянный вакуумный водоструйный	ГОСТ 10696—75
Палочки стеклянные	ГОСТ 25336—82
Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 мл	ГОСТ 22292—74
Поглотитель	ТУ 25—11—1590—81
Стаканы химические	ГОСТ 25336—82Е
Фильтродержатели	
Цилиндры мерные вместимостью 10, 50, 100, 500 и 1000 мл	ГОСТ 1774—74

2.4. Отбор и подготовка 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, содержащий клетодим в виде паров и аэрозоля, аспирируют в течение 20 мин со скоростью 5 л/мин через последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента», укрепленный в фильтродержателе, и поглотительный прибор, заполненный 5 мл этилового спирта, в качестве поглотителя.

Поглотительные растворы клетодима в этаноле можно хранить в холодильнике в течение месяца, бумажные фильтры, помещенные в стеклянные склянки, 3—4 дня при температуре не более 4 °С.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонок для высокоэффективной жидкостной хроматографии

Колонку Zorbax C_8 кондиционируют в потоке подвижной фазы до стабилизации нулевой линии в течение 1—2 ч.

2.5.2. Подготовка растворителей и приготовление растворов

Растворители, используемые для анализа, специальной подготовки не требуют.

Рекомендуется проверить чистоту применяемых растворителей. Для этого 100 мл растворителя испаряют при помощи вакуумного ротационного испарителя при температуре 40 °С досуха, обмывают стенки колбы 2 мл подвижной фазы (ВЭЖХ) и хроматографируют полученный раствор. При обнаружении примесей, которые могут мешать определению, растворители очищают общепринятыми методами.

Подвижная фаза. В мерную колбу емкостью 1000 мл сначала наливают 14 мл ледяной уксусной кислоты, затем 300 мл дистиллированной воды и доводят ацетонитрилом до метки.

Раствор этанол-вода в соотношении 8 : 2. 800 мл этилового спирта смешивают с 200 мл дистиллированной воды.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Взвешивают по 50 мг аналитических стандартов клетодима, клетодим сульфоксида и клетодим сульфона, переносят в мерные колбы объемом 50 мл и доводят до метки ацетонитрилом. Концентрация растворов 1 мг/мл (основные стандартные растворы №№ 1—3).

Методом последовательного разбавления из растворов №№ 1—3 готовят рабочие стандартные растворы клетодима и его метаболитов в ацетонитриле с концентрацией 1; 2; 5; 10 мкг/мл для построения калибровочных графиков.

Основные и рабочие стандартные растворы клетодима и его метаболитов устойчивы при хранении в диапазоне температур от 0 до +4 °С и отсутствии солнечного света в течение недели, при хранении при температуре от –3 до –5 °С – течение двух месяцев.

2.5.4. Построение калибровочных графиков

Рабочие стандартные растворы клетодима и его метаболитов с концентрацией 1; 2; 5; 10 мкг/мл хроматографируют по п. 2.7, а затем на основании данных хроматографирования строят калибровочные графи-

ки, откладывая по оси ординат высоты (площади) пиков, на оси абсцисс – количество клетодима или его метаболитов.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений для каждой концентрации. Находят среднее значение высоты (площади) пика для каждой концентрации. Строят градуировочные графики зависимости высоты в мм (площади в мв × с) хроматографического пика от концентрации клетодима или его метаболитов в растворе (мкг/мл).

Калибровочный коэффициент, представляющий собой тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс, вычисляют по методу наименьших квадратов.

2.5.5. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения производится в соответствии с требованиями стандартов и технической документации.

2.6. Описание измерения

Бумажный фильтр извлекают из фильтродержателя, помещают в чашку Петри и экстрагируют 80 % этанолом один раз порцией 10 мл и 3 раза порциями по 5 мл, выдерживая каждый раз 3—4 мин. Экстракты фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента» в круглодонную колбу емкостью 100 мл, в ту же колбу сливают этиловый спирт из поглотителя. Поглотитель обмывают трижды этиловым спиртом порциями по 5 мл, смывы сливают в круглодонную колбу.

Объединенный экстракт упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре бани не более 50 °С. Сухой остаток растворяют в 1 мл ацетонитрила или подвижной фазы и хроматографируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф высокого давления с ультрафиолетовым детектором, длина волны – 254 нм, оборудован двумя последовательно соединенными колонками:

I – предколонка, стальная, заполнена сорбентом с привитой фазой C_{18} с диаметром частиц 10 мкм (Partisil-10 ODS-2), длина колонки – 30 мм, внутренний диаметр – 4,6 мм.

II – колонка основная, заполнена сорбентом с привитой фазой C_8 с диаметром частиц 6 мкм (Zorbax C_8), длина колонки – 250 мм, внутренний диаметр – 4,6 мм.

Число теоретических тарелок – не менее 10 000.

Линейный динамический диапазон детектирования – 0,004—4 мкг.

В качестве подвижной фазы при хроматографировании клетодима и его метаболитов используют элюент, состоящий из 68,6 % ацетонитрила, 1,4 % ледяной уксусной кислоты и 30 % дистиллированной воды, который пропускают через колонки со скоростью 0,8 $см^3$/мин при температуре 20 °С.

Температура термостата колонки 20—30 °С.

Время удерживания клетодима 18,1 ± 0,5 мин.

Время удерживания клетодим сульфоксида 12,0 ± 0,2 мин.

Время удерживания клетодим сульфона 10,6 ± 0,2 мин.

В качестве альтернативной колонки можно использовать колонку, заполненную сорбентом с привитой фазой С18 с диаметром частиц 10 мкм (Hipersil-10 ODS), длина колонки – 250 мм, внутренний диаметр – 4,6 мм.

Время удерживания клетодима – 21,0 ± 0,5 мин.

Время удерживания клетодим сульфоксида – 11,3 ± 0,2 мин.

Время удерживания клетодим сульфона – 6,8 ± 0,2 мин.

Использование других марок неподвижной фазы типа $С_8$, а также фаз типа $С_{18}$, дает качественно аналогичные результаты хроматографирования.

Вводимый в хроматограф объем пробы – 0,02—0,1 мл (20—100 мкл).

Скорость движения ленты самописца (интегратора) 0,1—0,2 см/мин.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю высоту (площадь) пиков.

Растворы для хроматографирования не хранятся.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартные растворы клетодима и его метаболитов с концентрациями 10 мкг/мл, разбавляют.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание клетодима в пробах ($X_{кл}$) вычисляют как сумму концентраций клетодима и его метаболитов в пересчете на действующее вещество:

$$X_{кл} = C_{кл} + C_{ксо} \times 0{,}96 + C_{ксф} \times 1{,}01, \text{ где}$$

$C_{кл}$ – содержание клетодима в пробе, мг/$м^3$;

$C_{ксо}$ – содержание клетодим сульфоксида в пробе, мг/$м^3$;

$C_{ксф}$ –содержание клетодим сульфона в пробе, мг/$м^3$;

Содержание клетодима и его метаболитов для каждого в отдельности рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{C_{is} \times V_{is}}{V_{20}}, \text{ где}$$

C_i – концентрация *i*-го вещества в пробе воздуха, мг/м^3;

V_{is} – объем i-го стандартного раствора, вводимого в хроматограф, мкл;

C_{is} – концентрация *i*-го вещества в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;

V_{20} – объем пробы воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм^3.

$$V_{20} = \frac{0{,}386 \times P \times u \times t}{273 + T}, \text{ где}$$

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.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать все требования безопасности при работе в химических лабораториях, в соответствии с «Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемиологического режима и личной гигиены при работе в (лабораториях (отделениях, отделах) санитарно-эпидемиологических учреждениях системы МЗ СССР» (№ 2455—81 от 20.10.81), 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

Григорьева Л. В. (Всероссийский НИИ защиты растений, г. Санкт-Петербург-Пушкин), Маслаков С. Е., Бороздина Л. К. (Санкт-Петербургский НИИ лесного хозяйства г. Санкт-Петербург.).

gost.e-ecolog.ru