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.

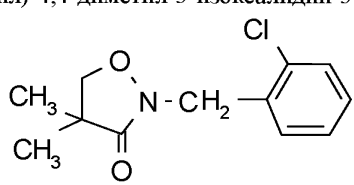
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций кломазона в воздухе рабочей зоны методами высокоэффективной жидкостной и газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.1414—03

1. Вводная часть

Фирма-производитель: ФМС (США).
Торговое название: КОММАНД.
Действующее вещество: кломазон
2-(2-хлорбензил)-4,4-диметил-3-изоксалидин-3-он (ИЮПАК)



Эмпирическая формула: $C_{12}H_{14}ClNO_2$ М. м.: 239,7

Светло-коричневая вязкая жидкость
Температура плавления: 25° С.
Температура кипения: 275° С.
Давление паров при 25° С: 19,2 мПа.
Коэффициент распределения н-октанол/вода: $K_{ow}\log P = 2{,}5$.
Хорошо растворим в ацетоне, гексане, этаноле, метаноле, хлороформе, дихлорметане и ацетонитриле; растворимость в воде – 1,10 г/дм^3

Стабилен при комнатной температуре не менее 2 лет, при 50 °С – не менее 3 месяцев.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде паров и аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1 369 – 2 077 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг.

Гигиенические нормативы. ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м ^{3} ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,02 мг/м ^{3}.

Область применения препарата. Кломазон – гербицид избирательного действия, применяемый для борьбы со злаковыми и двудольными сорными растениями в посевах сои и риса при довсходовом или предпосевном внесении.

2. Методика измерения концентраций кломазона в воздухе рабочей зоны методами высокоэффективной жидкостной и газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана на определении кломазона с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором или газожидкостной хроматографии с детектором постоянной скорости рекомбинации.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием аэрозоля на бумажные фильтры «синяя лента», паров – на пористый пенополиуретан или в органический растворитель. Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративной формы, а также пестицидов, применяемых при возделывании риса и сои.

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

Число параллельных определений – 6.

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 10 нг (измерение по п. 2.7.1, ВЭЖХ); 2 нг (измерение по п. 2.7.2, ГЖХ).

Предел обнаружения в воздухе (при отборе 20 л) – 0,20 мг/м^3 (ВЭЖХ); 0,1 мг/м^3 (ГЖХ).

Диапазон определяемых концентраций – 0,20—4,0 мг/м^3 (ВЭЖХ); 0,1—2,0 мг/м^3 (ГЖХ).

Среднее значение определения – 93,8 %.

Стандартное отклонение (S) – 5,44 %.

Относительное стандартное отклонение (DS) – 2,20 %

Доверительный интервал среднего – 5,66 %.

Суммарная погрешность измерения не превышает 17 % (ВЭЖХ) и 11 % (ГЖХ).

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Кломазон с содержанием д. в. 99,8 % (ФМС, США)	
Азот, оч,	ГОСТ 9293—79
н-Гексан, ч	ГОСТ 2603—79
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Метиловый спирт, хч	ГОСТ 6995
Натрия сульфат безводный, хч	ГОСТ 1277—81
Хроматон N-AW-GMDS (0,16—0,20 мм) с 5 % SE-30, Хеманол, Чехия	
Хроматон N-AW-GMDS (0,125—0,16 мм) с 5 % OV-210, Хеманол, Чехия	
Пенополиуретан пористый, нарезанный на отрезки диаметром не более 5 мм, промытый в аппарате Сокслета гексаном	
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые гексаном	ТУ 6-09-2678—77
Лед	

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Жидкостный хроматограф Милихром с ультрафиолетовым детектором

Хроматографическая колонка стальная, длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, заполненная Силасорбом 600, зернением 5 мкм.

Хроматограф газовый серии «Цвет» или аналогичный, снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) с пределом детектирования по линдану $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3.

Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 или 2 м, внутренним диаметром 2—3 мм

Микрошприц типа МШ-10, вместимостью 10 мкл	ТУ 5Е2-833—024
Аппарат Сокслета	
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 мл	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные, вместимостью 10, 50 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,
Склянки Дрекселя, вместимостью 100—150 мл	
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 2533682Е
Трубки стеклянные, длиной 8—10 см, внутренним диаметром 7—8 мм	
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 1 л/мин пропускают через систему 1, состоящую из последовательно соединенных фильтродержателя с фильтром «синяя лента» и склянку Дрекселя с 50 мл н-гексана, охлаждаемую льдом, или систему 2, состоящую из фильтродержателя с фильтром «синяя лента» и стеклянной трубки, заполненной измельченным пенополиуретаном.

Для измерения 0,5 ОБУВ следует отобрать 8 (ВЭЖХ) или 4 л (ГЖХ) воздуха.

Отобранные пробы можно хранить в холодильнике не более 5 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Метод ВЭЖХ

2.5.1.1. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают с помощью пипетки 0,5 мл метанола, доливают до метки хлористым метиленом, перемешивают, фильтруют.

2.5.1.2. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ смесью хлористый метилен-метанол (99,5 : 0,5, по объему) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 100 мкл/мин.

2.5.2. Метод ГЖХ. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (5 % SE-30 на Хроматоне N-AW-GMDS) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250° С в течение 10—12 ч.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор кломазона с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,0100 г вещества в хлористом метилене (измерение по п. 2.7.1) или гексане (измерение по п. 2.7.2) в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 2,0; 4,0; 10; 20 и 40 мкг/мл готовят из раствора, содержащего 100 мкг/мл кломазона, соответствующим последовательным разбавлением хлористым метиленом или гексаном при измерении по п. 2.7.1 или 2.7.2, соответственно. Растворы хранятся в холодильнике в течение 10 дней.

2.5.4. Построение градуировочного графика

2.5.4.1. Градуировочный график А (измерение по п. 2.7.1, ВЭЖХ).

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 5 мкл рабочего стандартного раствора кломазона в хлористом метилене с концентрацией 2,0; 4,0; 10; 20 и 40 мкг/мл.

2.5.4.2. Градуировочный график В (измерение по п. 2.7.2, ГЖХ)

Для построения градуировочного графика в испаритель хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора кломазона с концентрацией 2,0; 4,0; 10; 20 и 40 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график (А или В) зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации кломазона в растворе в мкг/мл.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл гексана, оставляют на 5—7 мин, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями гексана объемом 10 мл.

При использовании пробоотборной системы 1 экстракт с фильтра объединяют с гексаном из склянки Дрекселя.

При использовании пробоотборной системы 2 трубку с пенополиуретаном помещают в центрифужную пробирку, содержащую 4—5 мл гексана, и прокачивают растворитель несколько раз через трубку с помощью резиновой груши. Экстракт объединяют с экстрактом с фильтра.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 35—40° С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 2 мл хлористого метилена (измерение по п. 2.7.1) или 1 мл гексана (измерение по п. 2.7.2) и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

2.7.1. ВЭЖХ

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Милихром (Россия).

Колонка стальная длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, заполненная Силасорбом 600, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: хлористый метилен – метанол (99,5 : 0,5, по объему).

Скорость потока элюента: 100 мкл/мин.

Рабочая длина волны: 240 нм.

Чувствительность: 0,4 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 5 мкл.

Время выхода кломазона: около 4 мин.

Линейный диапазон детектирования: 10—200 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор с концентрацией 40 мкг/мл, разбавляют хлористым метиленом.

2.7.2. ГЖХ

Хроматограф газовый «Цвет-570» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с пределом детектирования по линдану $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3.

2.7.2.1. Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хроматоном N-AW-GMDS с 5 % SE-30 (0,125—0,16 мм).

Рабочая шкала электрометра $64 \cdot 10^{10}$ ом.

Скорость движения ленты самописца 240 мм/ч.

Температура термостата колонки – 170 °С.

детектора – 300 °С.

испарителя – 210 °С.

Скорость газа-носителя (азота) – 30 мл/мин.

Объем вводимой пробы – 1 мкл.

Время выхода кломазона – 1 мин 10 с.

Линейный диапазон детектирования: 2—40 нг.

2.7.2.2. Альтернативная неподвижная фаза – колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хроматоном N-AW-GMDS с 5 % OV-210 (0,16—0,20 мм).

Рабочая шкала электрометра $32 \cdot 10^{10}$ Ом.

Скорость движения ленты самописца 240 мм/ч.

Температура термостата колонки – 185 °С

детектора – 300 °С

испарителя – 210 °С

Скорость газа-носителя (азота) – 30 мл/мин.

Объем вводимой пробы – 1 мкл.

Время выхода кломазона – 1 мин 20 с.

Линейный диапазон детектирования: 2—40 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 40 мкг/мл, разбавляют гексаном.

Для повышения точности идентификации кломазона при совместном присутствии в пробе γ-ГХЦГ, имеющего близкое время удерживания, кломазон удаляется из пробы обработкой концентрированной сер-

ной кислотой. Повторный анализ пробы позволяет установить вклад кломазона в первичный хроматографический сигнал.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание кломазона рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

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

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

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

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

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

$$V = \frac{0{,}383 \cdot P \cdot ut}{(273 + T)}, \text{ где}$$

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.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать все необходимые 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» (№ 2455—81 от 20.10.81), а также требования, изложенные в документации на прибор.

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

Давидюк Е. И. (УкрНИИГИНТОКС, г. Киев).

Юдина Т. В., Федорова Н. Е. (Федеральны научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

gost.e-ecolog.ru