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 4.1.1025—1026—01
МУК 4.1.1130—1152—02
МУК 4.1.1154—1165—02

Выпуск 1

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 4.1.1025—1026—01;
МУК 4.1.1130—02—4.1.1152—02;
МУК 4.1.1154—02—4.1.1165—02

Выпуск 1

ББК 51.23
О60
О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава Росси, 2004.—352 с.

ISBN 5—7508—0491—7

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.); Всероссийским НИИ фитопатологии (А. М. Макеев и др.); Всероссийским НИИ защиты растений (В. И. Долженко и др.); Санкт-Петербургским НИИ лесного хозяйства (Маслаков С. Е., Л. В. Григорьева и др.), при участии Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России (А. П. Веселов).

2. Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Минздраве России.

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

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 5—7508—0491—7

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

Содержание

Измерение концентраций Ципродинила в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1025—01 5
Определение остаточных количеств Ципродинила в воде, почве, яблоках, грушах и косточковых методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1026—01 13
Определение остаточных количеств Ацетамиприда в воде, почве, огурцах, томатах, клубнях и ботве картофеля, зерне и соломе пшеницы и в кормовом разнотравье методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1130—02 22
Измерение концентрации Ацетамиприда в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1131—02 36
Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде, зерне, соломе зерновых культур и зерне кукурузы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1132—02 42
Определение остаточных количеств этилгексилового эфира 2,4-Д в воде методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1133—02 52
Измерение концентраций этилгексилового эфира 2,4-Д в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1134—02 57
Определение остаточных количеств карфентразон-этила в воде и его метаболита карфентразона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1135—02 64
Измерение концентраций карфентразон-этила методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1136—02 76
Определение остаточных количеств Квизалофоп-П-тефурила по его основному метаболиту квизалофоп-свободной кислоте в воде, почве, в семенах и масле льна, сои, подсолнечника и в соломке льна методом газожидкостной хроматографии МУК 4.1.1137—02 82
Определение остаточных количеств Квизалофоп-П-тефурила и его метаболитов в клубнях картофеля, ботве и корнеплодах сахарной и столовой свеклы, моркови и луке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1138—02 100
Измерение концентраций Квизалофоп-П-тефурила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1139—02 111
Определение остаточных количеств Люфенурона в воде, почве, яблоках и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1140—02 118
Измерение концентраций Люфенурона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1141—02 128
Определение остаточных количеств Тиаметоксама и его метаболита (ЦГА 322704) в воде, почве, картофеле, зерне и соломе зерновых колосовых культур, яблоках, огурцах, томатах, перце, баклажанах, горохе и сахарной свекле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1142—02 134
Измерение концентраций Тиаметоксама методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе: МУК 4.1.1143—02 148
Определение остаточных количеств Трифлусульфурон-метила в воде, почве, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1144—02 155
Измерение концентраций Трифлусульфурон-метила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1145—02 166

Определение остаточных количеств Фамоксадона в воде, почве, клубнях картофеля, зеленой массе, соломе и зерне зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1146—02 174
Измерение концентраций Фамоксадона (ДРХ-JE 874) в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии МУК 4.1.1147—02 186
Определение остаточных количеств Флудиоксонила в воде почве зеленой массе растений, клубнях картофеля, зерне и соломе хлебных злаков зерне кукурузы семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1148—02 194
Определение остаточных количеств Цимоксанила в воде, почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, ягодах винограда, плодах огурца хроматографическими методами: МУК 4.1.1149—02 212
Измерение концентраций Цимоксанила методом тонкослойной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1150—02 225
Определение остаточных количеств Циперметрина в шампиньонах методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1151—02 232
Измерение концентраций Этоксилата изодецилового спирта (ТРЕНДА 90) в воздухе рабочей зоны спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.1152—02 238
Газохроматографическое измерение массовой концентрации Ацетохлора в атмосферном воздухе: МУК 4.1.1154—02 244
Измерение концентраций Ацифлуорфена в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами: МУК 4.1.1155—02 254
Измерение концентраций бенсульфурон-метила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1156—02 267
Измерение концентрации бета-цифлутрина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1157—02 275
Измерение концентрации Бромоксинил октаноата в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1158—02 282
Измерение концентраций Бромуконазола в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1159—02 289
Измерение концентраций Диметипина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1160—02 296
Измерение массовой концентрации Карбендазима в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1161—02 303
Измерение массовой концентрации Карбофурана в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1162—02 316
Измерение концентраций Метосулама в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.1163—02 326
Измерение концентраций Прохлораза в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.1164—02 334
Измерение массовой концентрации тетраконазола методом газожидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1165—02 343

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

Г. Г. Онищенко
Дата введения: 1 января 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

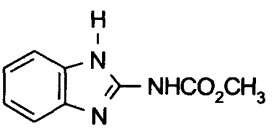
Измерение массовой концентрации Карбендазима в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1161—02

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны методами высокоэффективной жидкостной и газожидкостной хроматографии для определения в нем массовой концентрации карбендазима в диапазоне 0,025—0,25 мг/м^3 и 0,05—0,375 мг/м^3, соответственно.

Карбендазим – действующее вещество препарата КОЛФУГО СУПЕР, КС (200 г/л), фирма производитель Агро-Кеми КФТ, Венгрия.

Метил бензимидазол-2-илкарбамат (IUPAC)



$C_9H_9N_3O_2$ М. м. 191,2

Белое кристаллическое вещество.

Температура плавления: 250 °С.

Давление паров при 20 °С: менее 1×10^{-7} Па. Растворимость в органических растворителях при 25 °С (мг/дм^3): диметилформамид – 5 000, ацетон – 300; этанол – 300; хлороформ – 100, дихлорметан – 68; бензол – 36, гексан – 0,5. Хорошо растворим в уксусной кислоте, в раз-

бавленных кислотах растворяется с образованием солей. Растворимость в воде при 20 °С (мг/дм^3): при pH 4—28, при pH 8—7.

Карбендазим стабилен в слабокислой среде при 20 °С, медленно разлагается в щелочных средах.

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 – 10 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – 5 900 мг/м^3.

Область применения препарата

Карбендазим – системный фунгицид класса бензимидазолов, рекомендуемый для борьбы со снежной плесенью, фузариозом колоса, мучнистой росой, корневыми гнилями в стадии вегетации растений на зерновых, сахарной свекле, подсолнечнике, а также в качестве предпосевного протравителя семян яровой пшеницы и ярового ячменя против корневых гнилей, твердой и мягкой головни.

ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,1 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 14 % (метод ВЭЖХ) и ± 21 % (метод ГЖХ), при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения

Измерения концентрации карбендазима выполняют методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором или газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов после превращения карбендазима в пентафторбензильное производное.

Концентрирование карбендазима из воздуха осуществляют на бумажные фильтры «синяя лента».

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы – 1 нг (ГЖХ) и 2 нг (ВЭЖХ).

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет», снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) с пределом детектирования по линдану 4×10^{-14} г/см^3	ТУ 2.722.150
Жидкостный хроматограф Perkin-Elmer (США) с ультрафиолетовым детектором или другой с аналогичными или улучшенными характеристиками	№ Госреестра 15945—97
Микрошприцы типа МШ-1, вместимостью 1 мкл	ТУ 5Е2-833—024
Аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414—78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 215—73Е
Мерные колбы, вместимостью 50, 100 и 1 000 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74Е
Пробирки градуированные со шлифом, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Цилиндры мерные, вместимостью 100 и 250 см^3	ГОСТ 1770—74Е

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Карбендазим с содержанием д. в. 99,4 %	
Азот, осч, 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
Калий углекислый, хч	ГОСТ 4221—76
Метиловый спирт, хч	ГОСТ 6995—77
Метилен хлористый, хч	ГОСТ 12794—80

Натрий серно-кислый безводный, хч	ГОСТ 1277—81
Пентафторбензилбромид, не менее 99 %	
Силикагель L 100/250 меш, Лахема, Чехия	
Толуол, чда	ГОСТ 5789—78
Хроматон N-AW-HMDS с 5 % OV-210 (0,125—0,160 мм), Хемапол, Чехия	
Этиловый эфир уксусной кислоты, ч	ГОСТ 22300—76

3.3. Вспомогательные устройства

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-1081—73
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетоном или этанолом	ТУ 6-09-2678—77
Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82Е
Груша резиновая	
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 10394—72
Колба плоскодонная со шлифом, вместимостью 300 $см^3$	ГОСТ 9737—70
Колонка хроматографическая стеклянная длиной 25 см, диаметром 7—8 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82Е
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336—82Е
Ректификационная стационарная установка РУТ	ТУ 25-11-1103—75
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М	
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Стекловата, предварительно промытая хлористым метиленом	
Стеклянные палочки	
Термостат суховоздушный	ТУ 64-1-1411—76Е
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Фильтродержатели пластмассовые, диаметром 18—20 мм	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737—70
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	

Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 мкл
Эксикатор ГОСТ 25336—82Е

Допускается применение другого оборудования и хроматографических колонок с аналогичными техническими характеристиками, обеспечивающими аналогичное разделение.

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием газового и жидкостного хроматографов соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом и жидкостном хроматографах.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТ 15150—69 при температуре воздуха (20 ± 10) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности не более 80 %.
- выполнение измерений на газовом и жидкостном хроматографах проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к приборам.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка органических растворителей, приготовление растворов, подготовка хроматографических колонок и установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Метод ВЭЖХ

7.1.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1.1. *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.

7.1.1.2. *Очистка ацетона.* Растворитель сушат над молекулярными ситами 4А и подвергают фракционной перегонке на ректификационной колонке, 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 °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 мл 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°.

7.1.1.3. *Контроль чистоты ацетона.* В круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 30 $см^3$ ацетона, упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха, в колбу вносят 5 $см^3$ подвижной фазы для ВЭЖХ (п. 7.1.2) и анализируют раствор в условиях хроматографирования по п. 7.6.1.1.

7.1.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 250 $см^3$ ацетонитрила, 100 $см^3$ метилового спирта, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.2. Метод ГЖХ

7.2.1. Подготовка колонки с силикагелем

7.2.1.1. *Подготовка силикагеля.* Коммерческий силикагель нагревают в течение 5 ч при температуре 130 °С в суховоздушном термостате, охлаждают в эксикаторе, дезактивируют 1,5 % воды. Для этого в плоскодонную колбу вместимостью 300 $см^3$ помещают 98,5 г силикагеля, вносят при постоянном перемешивании 1,5 $см^3$ воды, колбу закрывают пробкой, интенсивно встряхивают в течение 5 мин и выдерживают 2 ч на механическом встряхивателе для предотвращения образования конгломератов.

7.2.1.2. *Подготовка колонки с силикагелем.* Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 7—8 мм уплотняют тампоном из стекловаты, помещают 1 г дезактивированного силикагеля и слой сульфата натрия высотой 5—10 мм. Непосредственно перед использованием колонку при открытом кране промывают гексаном (около 5 $см^3$). После того, как растворитель достигнет поверхности сорбента, кран закрывают. Колонка готова к работе.

7.2.2. Приготовление 30 %-ного раствора углекислого калия

Навеску калия углекислого массой 30,0 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают.

7.2.3. Приготовление элюирующей смеси

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 20 $см^3$ ацетона и 80 $см^3$ толуола, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление стандартных растворов

7.3.1. *Исходный раствор карбендазима для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,0100 г карбендазима, растворяют в 50—70 $см^3$ этилацетата, доводят этилацетатом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.3.2. *Раствор № 1 карбендазима для градуировки (концентрация 10 мкг/$см^3$).* В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 5 $см^3$ исходного стандартного раствора карбендазима (п. 7.3.1) с концентрацией 100 мкг/$см^3$, разбавляют этилацетатом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.3.3. *Серия № 1 (метод ВЭЖХ):* рабочие растворы №№ 2—6 карбендазима для градуировки (концентрации 0,1—1,0 мкг/$см^3$).

В 5 мерных колб вместимостью 100 $см^3$ помещают по 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 10 $см^3$ стандартного раствора № 1 (п. 7.3.2) с концентрацией 10 мкг/$см^3$, добавляют 10 $см^3$ этанола, доводят до метки подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 7.1.2) и тщательно перемешивают. Получают рабочие растворы №№ 2—6 с концентрацией карбендазима 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 и 1,0 мкг/$см^3$, соответственно. Растворы хранятся в холодильнике в течение 3 дней.

7.3.4. *Серия № 2 (метод ГЖХ):* рабочие растворы №№ 2—6 для градуировки (концентрации 0,1—0,75 мкг/$см^3$).

В 5 конических концентраторов вместимостью 100 $см^3$ отбирают с помощью пипетки по 0,1; 0,2; 0,4; 0,5 и 0,75 $см^3$ раствора № 1 концентрации 10 мкг/$см^3$ в этилацетате (п. 7.3.2), растворитель отдувают потоком теплого воздуха и проводят дериватизацию в соответствии с п. 8.2.1. После очистки на колонке с силикагелем согласно п. 8.2.2, пентафторбензильное производное карбендазима растворяют в 10 $см^3$ элюирующей смеси (по п. 7.2.3). Получают растворы №№ 2—6 с концентрациями 0,1; 0,2; 0,4; 0,5 и 0,75 мкг/$см^3$.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 15 дней.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». В течение 15 мин 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 карбендазима на уровне 0,5 ПДК воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 10 $дм^3$ воздуха (измерение по п. 7.6.1, ВЭЖХ) или 20 $дм^3$ (измерение по п. 7.6.2, ГЖХ) воздуха.

Срок хранения в холодильной камере при 4 °С отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, – 10 дней.

7.5. Подготовка и кондиционирование хроматографических колонок

7.5.1. Метод ГЖХ

Готовую насадку (5 % OV-210 на Хроматоне N-AW-HMDS, 0,125—0,160 мм) засыпают в стеклянную колонку длиной 2 м, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 260 ° С в течение 10—12 ч.

7.5.2. Метод ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 7.1.2) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.6. Установление градуировочной характеристики

7.6.1. Метод ВЭЖХ

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации карбендазима в растворе

(мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной градуировки с использованием серии стандартных растворов № 1, состоящей из 5 растворов №№ 2—6, приготовленных по п. 7.3.3. В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1.1.

7.6.1.1. *Условия хроматографирования*

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Perkin-Elmer (США)

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм

Температура колонки	комнатная
Подвижная фаза	ацетонитрил–метанол–вода (25 : 10 : 65, по объему)
Скорость потока элюента	1 см^3/мин
Рабочая длина волны	286 нм
Чувствительность	0,01 ед. абсорбции на шкалу
Объем вводимой пробы	20 мкл
Время выхода карбендазима	6,5—6,7 мин
Линейный диапазон детектирования	2—20 нг

Градуировочный график проверяют ежедневно по 1—2 стандартным растворам различной концентрации. Если получаемые результаты отличаются более чем на ± 10 % от данных, заложенных на графике, градуировочный график строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

7.6.2. Метод ГЖХ

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах карбендазима. Она выражает зависимость высоты пика (мм) от концентрации карбендазима в растворе (мкг/см^3) и строится с использованием серии стандартных растворов № 2, состоящей из 5-ти растворов №№ 2—6, приготовленных по п. 7.3.4. В испаритель прибора вводят по 1 мм^3 данных градуировочных растворов и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.2.1.

7.6.2.1. *Условия хроматографирования*

Хроматограф газовый «Цвет – 560» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов

Хроматографическая колонка длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная 5 % OV-210 на Хроматоне N-AW-HMDS (0,125—0,16 мм)

Температура термостата колонки	250 °С
детектора	300 °С
испарителя	260 °С
Скорость газа-носителя (азота)	30 ± 1 мл/мин
Рабочая шкала электрометра	64×10^{10} Ом
Скорость движения ленты самописца	200 мм/ч
Объем вводимой пробы	1 мм^3
Время удерживания производного карбендазима	2 мин 42 с
Линейный диапазон детектирования	0,1—0,75 нг

Градуировочный график проверяют ежедневно по 1—2 стандартным растворам различной концентрации. Если получаемые результаты отличаются более чем на ± 10 % от данных, заложенных на графике, градуировочный график строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

8. Выполнение измерений

8.1. Подготовка проб к анализу

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 см^3, заливают 10 см^3 этилового спирта или 10 см^3 ацетона, оставляют на 10 мин, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этилового спирта или ацетона объемом 10 см^3.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 40—45 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Сухой остаток при проведении измерений методом ВЭЖХ (по п. 7.6.1.1) растворяют в 1 см^3 этанола, добавляют 4 см^3 подвижной фазы, центрифугируют (фильтруют через слой стекловаты, помещенный в конусную химическую воронку), хроматографируют. При проведении измерений методом ГЖХ (по п. 7.6.2.1) сухой остаток подвергают дериватизации в соответствии с п. 8.2, производное растворяют в 10 см^3 элюирующей смеси, хроматографируют.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Измеряют площадь или высоту пика, при ручной обработке хроматограмм высоту пиков измеряют на хроматограмме с помощью линейки с точностью до 0,5 мм.

Перед анализом испытываемой пробы проводят хроматографирование холостой пробы – экстракта неэкспонированного фильтра.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл (измерение по п. 7.6.1.1) или 0,75 мкг/мл (измерение по п. 7.6.2.1) разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ или элюирующей смесью, соответственно.

8.2. Дериватизация

8.2.1. Получение пентафторбензильного производного карбендазима

К сухому остатку в концентраторе добавляют 2,5 $см^3$ ацетона, 0,05 $см^3$ раствора карбоната калия (по п. 7.2.2) и 0,1 $см^3$ пентафторбензилбромида. Концентратор закрывают пробкой и выдерживают в течение 4 ч при температуре 50 °С в термостате, охлаждают, добавляют 5 $см^3$ толуола. Раствор упаривают до объема ~1 $см^3$ и подвергают очистке на колонке с силикагелем.

8.2.2. Очистка на колонке с силикагелем

Остаток в концентраторе, полученный по п. 8.2.1, с помощью пипетки переносят в колонку с силикагелем, подготовленную по п. 7.2.1. Концентратор обмывают 2 $см^3$ толуола. После того как первая порция растворителя впитается в слой сорбента, раствор переносят на колонку. Далее колонку промывают 6 $см^3$ толуола (с предварительным обмыванием концентратора), элюат отбрасывают. Под колонку помещают в качестве приемника градуированную пробирку вместимостью 10 $см^3$. Производное карбендазима элюируют с колонки последовательно тремя порциями элюирующей смеси ацетон–толуол, 2 : 8 (подготовленной по п. 7.2.3) объмом 2,2 и 6 $см^3$. Общий объем элюата доводят до 10 $см^3$ элюирующей смесью, тщательно перемешивают и хроматографируют по п. 7.6.2.1.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию карбендазима в пробе воздуха, X, $мг/м^3$ рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C\,W}{V_{20}}, \text{ где}$$

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

C – концентрация карбендазима в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3,

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

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

$$V_{20} = 0{,}386\frac{P}{273+T}\cdot ut\text{, где}$$

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.

Если пробоотборное устройство фиксирует объем воздуха (V, дм^3), в вышеприведенной формуле произведение ut заменяется на V.

Идентификация и расчет концентрации карбендазима в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютеров, подключенных к хроматографу.

10. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, 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

$$\Delta = \frac{\delta\cdot\overline{X}}{100}\text{, мг/м}^3$$

За результат анализа ($\overline{X}$) принимается среднее арифметическое результатов параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превосходит значений норматива оперативного контроля сходимости d. Значения норматива оперативного контроля сходимости приведены в таблице.

Результат измерений должен оканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность.

11. Разработчики

Ракитский В. Н., член-кор. РАМН, проф., Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Мошлакова Л. А., Волкова В. Н. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.)

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

Сборник методических указаний

Выпуск 1

Редакторы Акопова Н. Е., Кожока Н. В. Кучурова Л. С., Максакова Е. И.
Технические редакторы Климова Г. И., Ломанова Е. В.

Подписано в печать 29.01.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 22.0

Тираж 1500 экз. Заказ 6417

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

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

Отпечатано в филиале Государственного ордена Октябрьской Революции
ордена Трудового Красного Знамени Московского предприятия
«Первая Образцовая типография» Министерства Российской Федерации
по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
113114, Москва, Шлюзовая наб., 10, тел.: 235-20-30

gost.e-ecolog.ru