Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования 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 4.1.1802—4.1.1820—03;
4.1.1822—4.1.1826—03

Выпуск 5

Издание официальное

Москва • 2007

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

12.12.00 МУК 4.1. 1813-03

Дата введения: с 1 апреля 2004 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций толилфлуанида в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

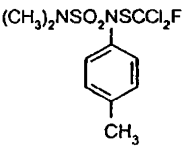
1.ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Фирма производитель: Байер АГ (Германия)

Торговое название: ЭУПАРЕН МУЛЬТИ

Действующее вещество: толилфлуанид

N-дихлорфторметилтио-N',N'-диметил-N-*п*-толилсульфамид (ИЮПАК):



Эмпирическая формула: $C_{10}H_{13}Cl_2FN_2O_2S_2$

Молекулярная масса: 347,3

Бесцветное или слегка желтоватое кристаллическое вещество

Температура плавления: 95-97 ^{0}C

Давление паров при 20^{0}C: 0,2 мПа

Растворимость (в г/л): вода - 4; бензол - 570; метанол - 46; ксилол - 230.

Стабильность к гидролизу (22 ^{0}C): ДТ$_{50}$ 12 дней (pH 4), 29 часов (pH 7), менее 10 мин (pH 9).

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны - аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность:

$ЛД_{50}$ для крыс - более 5000 мг/кг,

$ЛД_{50}$ для мышей - более 1000 мг/кг.

Острая дермальная токсичность:

$ЛД_{50}$ для крыс - более 5000 мг/кг

Острая ингаляционная токсичность:

$ЛК_{50}$ для крыс - более 300 мг/м^3

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

Область применения препарата:

Толилфлуанид - фунгицид защитного действия, рекомендуемый для борьбы с паршой яблони, а также против заболеваний, вызываемых Botrytis на землянике, смородине, овощных и декоративных культурах.

Проходит регистрационные испытания в России и странах СНГ под торговым названием Эупарен мульти, ВДГ (500 г толилфлуанида в 1 кг препарата) в качестве средства для борьбы с возбудителями серой гнили и белой пятнистости на землянике, а также огурцах и томатах защищенного грунта с нормой расхода препарата 1,5-3 кг/га при одно- или двукратной обработке.

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТОЛИЛФЛУАНИДА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

2.1.Основные положения

2.1.1.Принцип метода

Метод основан на определении толилфлуанида газожидкостной хроматографией с детектором постоянной скорости рекомбинации.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием 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, а также пестицидов, применяемых при возделывании земляники, огурцов и томатов.

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

Число параллельных определений - 6

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме - 0,1 нг

Предел обнаружения в пробе - 0,01 мг/м^3 (при отборе 20 л воздуха)

Диапазон определяемых концентраций - 0,01-0,15 мг/м^3

Среднее значение определения - 93,5%

Стандартное отклонение (S) - 2,65%

Относительное стандартное отклонение (DS) - 1,07%

Доверительный интервал среднего - 2,75%

Суммарная погрешность измерения +/- 17%

2.2. Реактивы,растворы и материалы

Толилфлуанид с содержанием д.в. 99,0% (Байер АГ, Германия)

Ацетон, осч, ГОСТ 2603-79

Инертон-супер с 3% OV-17 (0,16-0,20 мм), Хемапол

Хроматон N-AW с 5% SE-30 (0,16-0,20 мм), Хемапол

Бумажные фильтры "синяя лента", ТУ 6-09-1705-77, предварительно промытые ацетоном

Азот особой чистоты. ГОСТ 9293-74

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф "Цвет" или аналогичный, снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с пределом детектирования по линдану 4 х 10^{-11} г/см^3.

Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 2-3 мм.

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

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 34104-80Е или аналогичные

Аспирационное устройство ТУ 64-1862-77

Барометр , ТУ 2504-1797-75.

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

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

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

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

Стаканы химические, ГОСТ 25336-82Е, вместимостью 50 мл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1; 2 ; 5 и 10 мл.

Воронки химические конусные, диаметром 34-40 мм, ГОСТ 25336-82 Е

Фильтродержатели

Стеклянные палочки

2.4.Отбор проб

Анализируемый воздух со скоростью 5 л/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить в холодильнике при температуре 4^0С в течение 2-х месяцев.

2.5.Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (3% OV-17 на Инертоне-супер) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250^0 С в течение 8-10 часов.

2.5.2.Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор толилфлуанида с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г вещества в ацетоне в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике не более 3-х месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,1; 0,2; 0,4; 1,0 и 1,5 мкг/мл готовят перед употреблением из раствора, содержащего 100 мкг/мл, соответствующим разбавлением ацетоном.

Растворы хранятся в холодильнике не более 3-х месяцев.

2.5.3.Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в испаритель хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора толилфлуанида с концентрацией 0,1; 0,2; 0,4; 1,0 и 1,5 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят средние значения высот хроматографических пиков для каждой концентрации.

Строят градуировочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации толилфлуанида в растворе, мкг/мл.

2.6.Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан емкостью 50 мл, заливают 10 мл ацетона и оставляют на 10 минут, периодически перемешивая Растворитель сливают через воронку в грушевидную колбу, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр затем обрабатывают новой порцией ацетона объемом 4-5 мл.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 45 град. С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают током теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 мл ацетона и 1 мкл полученного раствора анализируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования градуировочных и анализируемых растворов

Хроматограф газовый "Цвет-570" с ДПР

2.7.1. Неподвижная фаза - 3% OV-17 на Инертоне-супер (0,16-0,20 мм).

Колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм.

Рабочая шкала электрометра 32×10^{10}ом.

Скорость движения ленты самописца 240 мм/час.

Температура термостата колонки - 240^0С

детектора - 300^0С

испарителя - 280^0С

Скорость газа-носителя (азот) - 36 мл/мин

Об'ем вводимой пробы - 1 мкл

Абсолютное время удерживания - 4 мин 15 сек.

Линейный диапазон детектирования 0,1 - 1,5 нг

2.7.2. Альтернативные условия хроматографирования

Неподвижная фаза - 5% SE-30 на Хроматоне N-AW (0,16-0,20 мм).

Колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм.

Условия хроматографирования те же.

Каждую анализируемую пробу вводят в испаритель хроматографа 2-3 раза и вычисляют среднюю высоту пика. Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,5 мкг/мл, разбавляют ацетоном.

2.8.Обработка результатов анализа

Концентрацию толилфлуанида в воздухе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C * W}{V};$$

X - концентрация толилфлуанида в воздухе, мг/м^3;

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

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мм;

V - объем пробы воздуха, отобранный для анализа,п риведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 20^0 С), дм^3 .

3.ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Помещение, в котором проводится определение толилфлуанида, обязательно должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Работу с образцами, стандартами и растворителями следует проводить в вытяжном шкафу с использованием индивидуальных средств защиты.

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

Макеев А. М., вед. науч. сотр., канд. биол. наук; Дубовая Л.В., науч. сотр.; Талалакина Т.А., науч. сотр.; Чкаников Д.И., профессор, доктор биол. наук.

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

Таблица

Полнота определения толилфлуанида в воздухе

(6 повторностей для каждой концентрации)

Среда	Внесено толилфлуанида, мкг/фильтр	Обнаружено толилфлуанида, мкг/фильтр	Полнота определения, %
Воздух	0.2	0,187 +/- 0,006	93,5
	0,4	0,369 +/- 0,0109	92,3
	0,8	0,756 +/- 0,007	94,5
	2,0	1,863 +/- 0,039	93,2
	3,0	2,817 +/- 0,061	93,9