Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

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

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1994-4.1.2002-05

Издание официальное

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав потребителей и
благополучия человека,
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,

Г.Г. Онищенко

МУК 4.1. 1999-05

«21» июня 2005 г.

Дата введения: с 1 октября 2005 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

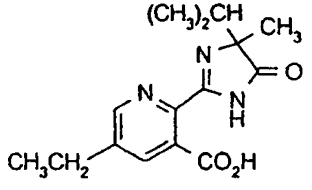
по измерению концентраций Имазетапира в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе массовой концентрации имазетапира в диапазонах 0,2 - 2,0 мг/м^3 (воздух рабочей зоны) и 0,02 – 0,2 мг/м^3 (атмосферный воздух).

Имазетапир - действующее вещество препарата ТАПИР, ВК (100 г/л);

фирма производитель ООО "Агро Эксперт Групп" (Россия)

(RS)-5-этил-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидозолин-2-ил) никотиновая кислота (IUPAC).



$C_{15}H_{19}N_3O_3$

Мол. масса 289.3

Имазетапир – бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 169-173^{0}С. Температура кипения 180^{0}С (с разложением). Давление паров при 60^{0}С < 0.013 мПа. Растворимость в органических растворителях при 25^{0}С (в г/дм^3): ацетон –

48..2; гептан – 0,9; диметилсульфоксид – 422; дихлорметан – 185; изопропанол – 17; метанол – 105; толуол – 5. Растворимость в воде при 25^{0}С: 1,4 г/дм^3. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = 1,04 (pH 5). Быстро разлагается на свету: DT_{50} 3 дня. Константа диссоциации: pKa1 2.1, pKa2 3.9

Агрегатное состояние в воздухе –аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей >5000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов >2000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) 3,27 мг/дм^3.

Область применения препарата

Имазетапир – системный гербицид против сорной растительности на посевах бобовых культур.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) имазетапира в воздухе рабочей зоны - 2,0 мг/м^3; в атмосферном воздухе - 0,04 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью. не превышающей ± 25%, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций имазетапира выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование имазетапира из воздуха осуществляют на бумажные фильтры "синяя лента", экстракцию с фильтров проводят водным этанолом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1,0 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Waters, США)	Номер в Государственном реестре средств измерений 15311-02

Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2 и 2-1000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные вместимостью 5 или 10 $см^3$	ГОСТ 1770
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК", г. Санкт-Петербург) или аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414-78
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^0C, пределы измерения 0 - 55^0C	ТУ 215-73Е
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 10, 500 и 1000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Имазетапир с содержанием основного вещества 99,5% (фирма SUPELCO)	
Ацетонитрил для хроматографии, х.ч.	ТУ 6-09-4326-76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Кислота орто-фосфорная, хч, 85%	ГОСТ 6552
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
Этиловый спирт (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77

Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М	ТУ 25-11-917-74
или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 8 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 – 100 $мм^3$	

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостной хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$С и относительной влажности не более 80%.

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка ацетонитрила, подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов для градуировки, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров для отбора проб воздуха, отбор проб.

7.1. 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.

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 750 $см^3$ бидистиллированной или деионизированной воды, 1,0 $см^3$ орто-фосфорной кислоты, 250 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 1,0 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. Исходный раствор имазетапира для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,0100 г имазетапира, добавляют 50-70 см^3 метанола, помещают на ультразвуковую баню на 1 мин для растворения, доводят метанолом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Растворы № 1-5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.4.2. Раствор № 1 имазетапира для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного градуировочного раствора имазетапира с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1.), разбавляют метанолом до метки, перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.4.3. Рабочие растворы № 2 – 6 имазетапира для градуировки (концентрация 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 10.0 см^3 градуировочного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2.), доводят до метки подвижной фазой для ВЭЖХ (подготовленной по п. 7.2.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 6 с концентрацией имазетапира 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 и 1.0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 2-х недель.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мв*сек) от концентрации имазетапира в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5-и растворам для градуировки №№ 2 - 6.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика действующего вещества.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х растворов для градуировки различной концентрации. Если значения площадей отличаются более, чем на 8% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.5.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф «Breeze» с ультрафиолетовым детектором (фирма Waters. США)

Колонка стальная длиной 150 мм. внутренним диаметром 4,6 мм. содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил – вода - орто-фосфорная кислота (25:75:0,1. по объему)

Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 240 нм

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода имазетапира: 7,8-8,1 мин.

Образцы. дающие пики. большие, чем градуировочный раствор имазетапира с концентрацией 1.0 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ (подготовленной по п. 7.2.).

7.6. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Бумажные фильтры «синяя лента» последовательно промывают этанолом и ацетонитрилом порциями 25-30 $см^3$, сушат на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

7.7. Отбор проб

7.7.1. Воздух рабочей зоны

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны". Воздух со скоростью 1 - 4 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента". помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации имазетапира на уровне 0,5 ОБУВ для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 0,5 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб. помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре не выше +4^{0}С - 7 дней.

7.7.2. Атмосферный воздух

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02-81 "ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест". Воздух с объемным расходом 4 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации имазетапира на уровне 0,8 ОБУВ для атмосферного воздуха необходимо отобрать 16 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре не выше $+4^0$С - 7 дней.

8. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры «синяя лента» переносят в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, заливают 20 $см^3$ смеси этанола с водой (9:1, по объему), помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями водного этанола объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 10 минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40^0С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 5 $см^3$ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2.) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию имазетапира в хроматографируемом растворе.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта неэкспонированных фильтров.

9. Обработка результатов анализа

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

$X = C * W/V_1$, где

C - концентрация имазетапира в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, $мкг/см^3$;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

V_t - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным (давление 760 мм рт. ст., температура 20° С) при исследовании воздуха рабочей зоны или нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0° С) при исследовании атмосферного воздуха, $дм^3$.

$$V_t = R * P * ut/(273+T),$$

где Т - температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), град.С,

Р - атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.

u - расход воздуха при отборе пробы, $дм^3$/мин,

t - длительность отбора пробы, мин.

R – коэффициент, равный 0,386 для воздуха рабочей зоны и 0,357 для атмосферного воздуха.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации имазетапира в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\overline{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d): $|X_1 - X_2| \le d$.

$$d = d_{отн} * \overline{X}/100, мг/м^3,$$

где d -норматив оперативного контроля сходимости, $мг/м^3$;

$d_{отн.}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10%).

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ ($мг/м^3$), характеристика погрешности δ, % (равна 25%), P = 0,95 или

$\overline{X} \pm \Delta$ $мг/м^3$, P = 0,95, где Δ - абсолютная погрешность.

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

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725–1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12. Разработчики

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

gost.e-ecolog.ru