4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1417 - 03; 4.1.1421 - 4.1.1425 -03;

4.1.1473 - 4.1.1477 - 03; 4.1.1785 - 4.1.1792 - 03

Выпуск 3
Часть 9

Издание официальное

Москва • 2007

gost.e-ecolog.ru

444

УТВЕРЖДАЮ

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

28.10.03

МУК 4.1.1487-03

Дата введения: 01.02.2004 г.

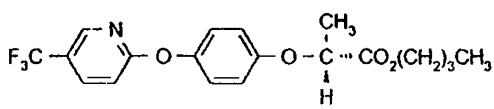
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций флуазифоп-П-бутила в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации флуазифоп-П-бутила в воздухе рабочей зоны в диапазоне: 0,2 - 4,0 мг/м^3.

Флуазифоп-П-бутил - действующее вещество препаратов ФЮЗИЛАД СУПЕР, КЭ (125 г/л), ФЮЗИЛАД НОВЫЙ, КЭ (150 г/л), фирма- производитель СИНГЕНТА, Швейцария.

Бутиловый эфир (R)-2-[4-(трифторметил-2-пиридилокси)фенокси]пропионовой кислоты (ИЮПАК)



$C_{19}H_{20}F_3NO_4$

Мол. масса 383,4

Жидкость бледно желтого цвета. Температура плавления: 5^{0}С. Давление паров при 20^{0}С: 3 * 10^{-8} кПа. Плотность при 23^{0}С: 1,2 г/см^3. Растворимость в воде 1 мг/дм^3, смешивается с ацетоном, дихлорметаном, этилацетатом, н-гексаном, метанолом, толуолом, ксилолом.

Стабилен в течение года при температуре 15 - 25^{0}С, 12 недель при 50^{0}С. Фотостабилен. В почве быстро гидролизуется до флуазифопа-П (более 95% в течение 96 часов).

Может присутствовать в воздухе в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс-самок - 2451; крыс-самцов - 3680 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов - более 1,73 $см^3$/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) крысы (самцы и самки) - более 5,24 мг/$дм^3$.

Область применения препарата

Флуазифоп-П-бутил – послевсходовый гербицид, рекомендуемый для уничтожения однолетних и многолетних злаковых сорняков в посевах широколистных культур: льне-долгунце, свекле (сахарной, столовой, кормовой), моркови, луке, подсолнечнике, томатах, капусте, огурцах, сое, горохе, плодовых семечковых, виноградной лозе, картофеле, петрушке, рапсе, бобах кормовых, люпине, клевере, эфиромасличных, лекарственных культурах. Норма расхода на всех культурах против однолетних злаковых сорняков 0,75 – 1,0 л/га, против многолетних злаковых сорняков 1,5 – 2,0 л/га.

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны - 0,5 мг/$м^3$.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Измерения концентраций флуазифоп-П-бутила выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) или электронного захвата (ДЭЗ).

Концентрирование флуазифоп-П-бутила из воздуха осуществляют на бумажные фильтры "синяя лента".

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы - 1 нг.

Определению не мешают компоненты препаративных форм.

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 х 10^{-14} г/см^3	ТУ 1.550.150
Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный детектором электронного захвата (ДЭЗ) с пределом детектирования по линдану 5 х 10^{-14} г/с.	ТУ 9443-001-12908609-95 Номер Госреестра 14516-95
Микрошприц типа МШ-1 вместимостью 1мм^3	ТУ 2-833-105
Аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414-78
или ОП-442 ТЦ	ИРМБ 418311.001
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-80Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^{0}С, пределы измерения 0 - 55^{0}С	ТУ 215-73Е
Мерные колбы вместимостью 50 и 100 см^3	ГОСТ 1770-74Е
Пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3	ГОСТ 20292-74Е

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Флуазифоп-П-бутил с содержанием действующего вещества 95,1% (Зенека, Великобритания)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293-79
Ацетон, ч	ГОСТ 2603-79
н-Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-4521-77
Натрий сернокислый, безводный, х.ч.	ГОСТ 1277-81
Хроматон N-AW-DMCS с 5% OV-210 (0,12 - 0,16 мм), Хемапол, Чехия	
Хромасорб W-HP с 3% OV-101 (0,12 - 0,16 мм), Alltech Europe, Бельгия	
Этиловый спирт	ГОСТ 5964-67

3.3. Вспомогательные устройства

Бумажные фильтры “синяя лента”.

обеззоленные, предварительно промытые последовательно ацетоном и н-гексаном	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
Насос водоструйный	ГОСТ 25336-82Е
Ректификационная стационарная установка	ТУ 25-11-1103-75
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917-76
Стаканы химические, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336-82Е
Стеклянные палочки	
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	

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

4. Требования безопасности

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

4.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят согласно ГОСТу 15150-69 при температуре воздуха (20±10)^{0}С, атмосферном давлении 630 - 800 мм рт. ст. и относительной влажности не более 80%.

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка органических растворителей, приготовление стандартных растворов, подготовку хроматографической колонки и установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетона

Растворитель сушат над молекулярными ситами 4А и подвергают фракционной перегонке на ректификационной колонне, 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^{0}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 см^3 ацетона. Температуру водяной бани следует снижать по мере уменьшения объема ацетона, во всех случаях она не должна превышать температуру кипения ацетона более чем на 20^0.

7.1.2. Очистка н- гексана

н-Гексан встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем

растворитель последовательно промывают водой, 2%-ным раствором гидроксида натрия и снова водой, сушат над гидроксидом натрия и перегоняют.

7. 2. Приготовление стандартных растворов

7.2.1. Исходный раствор флуазифоп-П-бутила для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0105 г флуазифоп-П-бутила (содержание основного вещества 95,1%), растворяют в 50-70 см^3 н-гексана, доводят н-гексаном до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 2-х месяцев.

7.2.2. Рабочий раствор №1 флуазифоп-П-бутила для градуировки (концентрация 20 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 10 см^3 исходного стандартного раствора флуазифоп-П-бутила (п. 7.2.1.) с концентрацией 100 мкг/см^3, разбавляют н-гексаном до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.2.3. Рабочие растворы №№ 2-5 для градуировки (концентрации 1,0-10,0 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 вносят по 1,0; 2,0; 5,0 и 10 см^3 исходного стандартного раствора (п. 7.2.1.) с концентрацией 100 мкг/см^3, доводят объем до метки н-гексаном. Получают растворы №№ 2-5 с концентрациями 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мкг/см^3. Растворы хранятся в холодильнике в течение 10-ти дней.

7.3. Отбор проб

Отбор проб воздуха рабочей зоны проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны".

В течение 15 минут последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух с объемным расходом 5 дм^3/мин аспирируют в течение 5 минут через фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации флуазифоп-П-бутила на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 25 дм^3 воздуха.

Срок хранения в холодильной камере при +4^{0}С отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты - 10 дней.

7.4. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки

Готовую насадку (5% OV-210 на Хромагоне N-AW-DMCS или 3% OV-101 на Хромасорбе W-HP), 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 часов.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной калибровки на градуировочных растворах флуазифоп-П-бутила. Она выражает зависимость высоты (мм) или площади (относительные единицы) пика от концентрации флуазифоп-П-бутила в растворе (мкг/см^3) и строится с использованием 5-ти стандартных растворов №№ 1-5, приготовленных по п.п. 7.2.2. – 7.2.3. В испаритель прибора вводят по 1 мм^3 данных градуировочных растворов и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1.1 или п. 7.5.1.2.

7.6.1. Условия хроматографирования

7.5.1.1. Хроматограф газовый "Цвет - 500 М" с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов

Хроматографическая колонка длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная 5% OV-210 на Хроматоне N-AW-DMCS (0,12 – 0,16 мм)

Температура термостата колонки - 200° С

детектора - 300°С

испарителя - 230°С

Скорость газа-носителя (азота) - 26 ± 1 мл/мин

Рабочая шкала электромстра 32×10^{10} ом

Скорость движения ленты самописца 240 мм/час

Объем вводимой пробы - 1мм^3

Время удерживания флуазифоп-П-бутила - 125±2 сек

Линейный диапазон детектирования: 1,0 - 20,0 нг

7.5.1.2. Альтернативная колонка

Хроматограф газовый "Кристалл-2000М" с детектором электронного захвата

Хроматографическая колонка длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная 3% OV-101 на Хромасорбе W-HP (0,12 - 0,16 мм),

Температура термостата колонки - 235° С

детектора - 320°С

испарителя - 250°С

Скорость газа-носителя (азота) - 35 мл/мин

Объем вводимой пробы – 1 мм^3

Время удерживания флуазифоп-П-бутила - 177±2 сек

Линейный диапазон детектирования: 1,0 - 20,0 нг

Градуировочную характеристику проверяют ежедневно по 1-2 -м стандартным растворам различной концентрации. Если получаемые результаты отличаются более, чем на ±9% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

8. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 см^3, заливают 10 см^3 н-гексана, оставляют на 5-7 минут, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями н-гексана объемом 10 см^3.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 40 - 45^{0}С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 н-гексана, фильтруют через слой безводного сернокислого натрия, помещенного на бумажный фильтр, вложенный в конусную химическую воронку, и хроматографируют в условиях, указанных в пп. 7.5.1.1. или 7.5.1.2.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Измеряют высоты (или площади) пиков на хроматограмме.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта неэкспонированного фильтра.

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор с концентрацией 20,0 мкг/мл, разбавляют н-гексаном.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию флуазифоп-П-бутила в пробе воздуха, X, мг/м^3 рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_{20}$$, где

X - содержание флуазифоп-П-бутила в пробе воздуха, мг/м^3;

C - концентрация флуазифоп-П-бутила в хроматографируемом растворе, установленная по градуировочной характеристике, мкг/см^3;

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

V_{20} - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20^{0}С), дм^3.

$$V_{20} = 0{,}386 * P * ut/(273+T),$$

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

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 превышает значений норматива оперативного контроля сходимости d, равного 15%.

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 рекомендациями МИ 2335-95. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

12. Разработчики

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волчек С.И., Рогачева С.К. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Минздрава России, г. Мытищи Московской обл.)

gost.e-ecolog.ru