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

gost.e-ecolog.ru

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

11.12.03

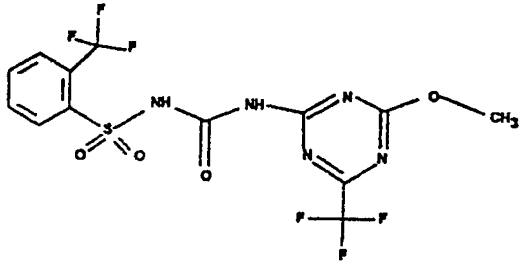
МУК 4.1.1818-03
Дата введения: 1 апреля 2004 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций тритосульфурона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны массовой концентрации тритосульфурона в диапазоне 0,1 - 1,0 мг/м^3.

Тритосульфурон - действующее вещество препарата Серто Плюс, ВДГ (250 г/кг тритосульфурона + 500 г/кг дикамбы), фирма производитель БАСФ, Германия.



$C_{13}H_9F_6N_5O_4S$
Мол. масса 445,3

Кристаллическое вещество белого цвета без запаха. Температура плавления: 166,5 – 169,4^{0}С. Давление паров при 20^{0}С : 1 x 10^{-7} мбар. Растворимость в органических растворителях: хорошо растворим в ацетоне (25-30 г/100 см^3), умеренно растворим в метаноле (2,3 г/100 см^3), дихлорметане (2,5 г/100 см^3), этилацетате, (8,3-8,6 г/100 см^3) ацетонитриле (9,0-9,4 г/100 см^3); не растворим в н-гептане. Растворимость в воде при 20^{0}С: 0,04 г/л (деионизованная вода), 78,32 г/л (pH 10,2); 0,001 г/л (pH 1,7). Стабилен в водных растворах при 25^{0}С с темноте; не стабилен при температуре выше 50^{0}С, в кислой и щелочной средах.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны - аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс: 4700 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 5700 мг/м^3.

Область применения препарата

Препарат Серто Плюс, ВДГ (250 г/кг тритосульфурона + 500 г/кг дикамбы) рекомендуется в качестве высокоизбирательного комбинированного послевсходового гербицида системного действия для борьбы с однолетними двудольными сорняками в посевах зерновых колосовых культур при однократном назеном опрыскивании в период вегетации.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) тритосульфурона в воздухе рабочей зоны – 1,0 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 тритосульфурона выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование тритосульфурона из воздуха осуществляют на бумажные фильтры "синяя лента", экстракцию с фильтра проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 2 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

Весы аналитические ВЛА-200 ГОСТ 24104

Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК", г. Санкт-Петербург) или аспирационное устройство ЭА-1 ТУ 25-11-1414-78

Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 ^{0}C, пределы измерения 0 - 55^{0}C	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см^3	ГОСТ 1770
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
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 500 и 1000 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Тритосульфурон с содержанием действующего вещества 98,0% (БАСФ, Германия)	
Ацетон, осч	ГОСТ 2603
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Кислота орто-фосфорная, ч., 85%	ГОСТ 6652

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 см^3	ГОСТ 10394
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
Ректификационная колонна с число теоретических колонок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или	ТУ 25-11-917-74

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	
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 7 мкм (ЭЛСИКО, Россия)	
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 работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1005.

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

5. Требования к квалификации операторов

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

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

Перед выполнением измерений проводят очистку ацетонитрила и ацетона (при необходимости), подготовку подвижной фазы для ВЭЖХ, приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, 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. 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.

7.3. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 450 см^3 дистиллированной воды, 1 см^3 орто-фосфорной кислоты, добавляют 550 см^3 ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.4. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.3.) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 1,0 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. Исходный раствор тритосульфурона для градуировки (концентрация 1 мг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,1 г тритосульфурона,

доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более месяца.

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

7.5.2. Раствор № 1 тритосульфурона для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного стандартного раствора тритосульфурона с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.5.1.), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в 7-ми дней.

7.5.3. Рабочие растворы № 2 -5 тритосульфурона для градуировки (концентрация 0.1 - 1.0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0 см^3 стандартного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.5.2.), доводят до метки подвижной фазой (подготовленной по п. 7.3.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией тритосульфурона 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы готовятся и используются в день анализа.

7.6. 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 минут последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух аспирируют в течение 5 минут с объемным расходом 1-5 дм^3/мин через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации тритосульфурона на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 1 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4^{0}С - 10 дней.

7.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации тритосульфурона в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2 - 5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.7.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика тритосульфурона.

7.7.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С18 , зернением 7 мкм.

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил - вода – орто-фосфорная кислота (550:450:1, по объему)

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

Рабочая длина волны: 230 нм

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода тритосульфурона: 8,12 - 8,21 мин

Линейный диапазон детектирования: 2 - 20 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор тритосульфурона с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой (подготовленной по п. 7.3).

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х стандартных растворов различной концентрации. Если значения площади отличаются более, чем на 7 % 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 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 $см^3$.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35^{0}С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 5 $см^3$ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.3.) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.7.1.

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

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

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию тритосульфурона в пробе воздуха рабочей зоны X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_{20}, \text{ где}$$

C - концентрация тритосульфурона 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_{20} - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным (давление 760 мм рт.ст., температура 20° С) условиям

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

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.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации тритосульфурона 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): $|X_1 - X_2| \le d$.

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

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

$d_{отн.}$ - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 15%).

Результат количественного анализа 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

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

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., Волкова В.Н. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

gost.e-ecolog.ru