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

155

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

МУК 4.1.1817-03
Дата введения: с 1 апреля 2004 г.

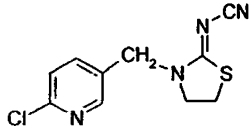
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

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

Тиаклоприд - действующее вещество препарата Калипсо, КС, (480 г/л), фирма производитель Байер КропСайенс ГмбХ, Германия.

(Z)-3-(6-хлор-3-пиридилметил)-1,3-тиазолидин-2-илиденцианамид (IUPAC)



$C_{10}H_9ClN_4S$
Мол. масса 252,7

Кристаллический порошок желтоватого цвета со слабым характерным запахом. Температура плавления: 136^{0}С. Давление паров при 20^{0}С : 2 х 10^{-7} мПа. Растворимость в органических растворителях при 20^{0}С (г/л): дихлорметан – 160; ацетон – 64; ацетонитрил – 52; этилацетат – 9,4 ; изопропиловый спирт – 3,0; ксилол – 0,3; н-гептан – менее 0,1. Растворимость в воде при 20^{0}С - 0,185 г/л. Стабилен в водных растворах при pH 5, 7 и 9.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны - аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс: 621 мг/кг (самцы), 396 мг/кг (самки); острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2000 мг/кг,

острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 5200 мг/м^3 (самцы), ~ 1223 мг/м^3 (самки).

Область применения препарата

Клефоксидим – инсектицид, рекомендуемый к применению на яблоне в борьбе с яблоневой плодожоркой, листоверткой, яблоневым цветоедом.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) тиаклоприда в воздухе рабочей зоны – 0,4 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 тиаклоприда выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

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

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1 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}С, пределы измерения 0 - 55^{0}С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности	ГОСТ 29227

вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	
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

Тиаклоприд с содержанием действующего вещества 99,6% (Байер, Германия)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

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	ГОСТ 10696
Насос водоструйный	
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917-74
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

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±5)^{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 (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. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 600 $см^3$ бидистиллированной, добавляют 400 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.2.) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 1,0 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. Исходный раствор тиаклоприда для градуировки (концентрация 1 мг/$см^3$)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1 г тиаклоприда, доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более 3-х месяцев.

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

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

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ исходного стандартного раствора тиаклоприда с концентрацией 1 мг/$см^3$ (п. 7.4.1.), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.4.3. Рабочие растворы № 2-5 тиаклоприда для градуировки (концентрация 0.05 - 0.5 мкг/$см^3$) В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают по 0.5, 1.0, 2.5 и 5.0 $см^3$ стандартного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/$см^3$ (п. 7.4.2.), доводят до метки подвижной фазой (подготовленной по п. 7.2.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией тиаклоприда 0,05, 0.1, 0.25 и 0.5 мкг/$см^3$, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 7-ми дней.

7.5. 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 тиаклоприда на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 1,25 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при $+4^0$С - 10 дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации тиаклоприда 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. 7.6.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика тиаклоприда.

7.6.1. 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 (40:60, по объему)

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

Рабочая длина волны: 240 нм

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода тиаклоприда: 4,69 - 4,81 мин

Линейный диапазон детектирования: 1 - 10 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор тиаклоприда с концентрацией 0,5 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой (подготовленной по п. 7.2).

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 этанола, помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола 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. 7.2.) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.1.

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

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

9. Обработка результатов измерений

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

$$X = C * W/V_{20}, \text{ где}$$

C - концентрация тиаклоприда 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 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.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации тиаклоприда 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 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

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

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