Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 2
Часть 5
МУК 4.1.1229—4.1.1233—03

Издание официальное

Москва • 2006

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций трифлоксистробина в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе газохроматографическим методом

Методические указания МУК 4.1.1233—03

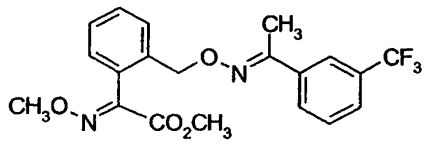
1. Вводная часть

Фирма-производитель: Сингента (Швейцария).

Торговое название: ЗАТО, ФЛИНТ.

Действующее вещество: трифлоксистробин (ЦГА 279202).

(Е,Е)-(метоксиимино)-2-/1-3(трифторметифенил)этилиденамино-оксиметил/-фенил-уксусной кислоты метиловый эфир (ИЮПАК).



Эмпирическая формула: $C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$.

Молекулярная масса: 408,4.

Белый порошок без запаха.

Температура плавления: 72,9 °С.

Давление паров при 25 °С: $3,4 \times 10^{-6}$ Па.

Растворимость (г/л) при 25 °С: вода – 0,0006, гексан – 11, толуол – 500, дихлорметан – 500, метанол – 76, ацетон – 500, этилацетат – 500.

Стабильность к гидролизу при 20 °С: $DT_{50} = 3\,139$ дней (pH 5), 80,1 дня (pH 7), 1,1 дня (pH 9).

Может присутствовать в воздухе в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг; острая дермальная

токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/г; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 4 646 мг/дм^3 воздуха. Трифлоксистробин не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз кролика, не обладает мутагенным и сенсибилизирующим действием.

Гигиенические нормативы:

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3;

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,02 мг/м^3.

Область применения препарата. Трифлоксистробин – синтетический фунгицид из класса стробилуринов, являющихся продуцентами гриба Strobilurus tenactllus. Вещество эффективно против широкого круга грибных патогенов хлебных злаков, овощных, кормовых, технических и плодовых культур. Обладает защитным и лечебно-профилактическим действием.

Проходит регистрационные испытания в России и странах СНГ под торговым названием Зато 50 в.д.г. (500 г трифлоксистробина в 1 кг препарата) в яблоневых и грушевых садах в качестве средства борьбы с возбудителями мучнистой росы, парши, пятнистостей и болезней при хранении с нормой расхода препарата 0,10—0,15 кг/га при 4—6-кратной обработке (до и после цветения) за сезон с 10—14-дневными интервалами.

2. Методика измерения концентраций трифлоксистробина в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана на определении вещества с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации на неподвижной фазе OV-17 или SE-30.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием аэрозоля на бумажные фильтры «синяя лента». Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии пестицидов, применяемых при возделывании яблоневых садов, а также компонентов препаративной формы.

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

Число параллельных определений	6
Предел обнаружения в хроматографируемом объеме	0,1 нг

Предел обнаружения в воздухе при отборе 25 дм^3 воздуха	0,004 мг/м^3
Диапазон определяемых концентраций	0,004—0,04 мг/м^3
Среднее значение определения	93,41 %
Стандартное отклонение (S)	6,57 %
Относительное стандартное отклонение (DS)	2,68 %
Доверительный интервал среднего	5,61 %
Суммарная погрешность измерения	не превышает 24 %

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Трифлоксистробин с содержанием д.в. 99,9%, (Новартис, Швейцария)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетоном	ТУ 6-09-2678—77
н-Гексан, ч	ТУ 6-09-375—78

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов серии «Цвет-500» с пределом детектирования по линдану 4×10^{-13} г/см^3 или другой аналогичного типа	
Колонка хроматографическая стеклянная, 2 000 × 3 мм, неподвижная фаза 3 % OV-17 на Хромосорбе WHP (0,15—0,18 мм)	
Колонка хроматографическая стеклянная, 2 000 × 3 мм, неподвижная фаза 3 % SE-30 на Газ-хроме Q (0,15—0,20 мм)	
Микрошприц, емкостью 10 мкл, МШ-10Ф	ТУ 64-1-2850
Аспирационное устройство типа ЭА-1 или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 34104—80Е
Воронки химические конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82Е
Колбы мерные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 1770—74
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74

Прибор для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е
Цилиндры мерные, вместимостью 10 мл	ГОСТ 1770—74Е
Груша резиновая	
Фильтродержатели	
Стеклянные палочки	

2.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха рабочей зоны следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и ГОСТ 17.2.4.02—81 ОПА «Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест».

Воздух со скоростью 5 л/мин пропускают через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне 0,004 мг/м^3 следует отобрать 25 л воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, помещенные в герметически закрываемые склянки, можно хранить в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 10 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Гексан встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем гексан последовательно промывают водой, 2 %-м раствором гидроксида натрия и снова водой, после чего его сушат над гидроксидом натрия и перегоняют.

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 л ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

2.5.2. Кондиционирование колонки

Готовую насадку (3 % OV-17 на Хромосорбе WHP) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают

в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250 °С в течение 8—10 ч.

2.5.3. Приготовление стандартных растворов

Основной стандартный раствор трифлоксистробина с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,0100 г препарата, содержащего 99,9 % д.в., в гексане в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике при 4—6 °С не более месяца.

Рабочие стандартные растворы с концентрацией 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 и 1,0 мкг/мл готовят из основного стандартного раствора соответствующим последовательным разбавлением гексаном. Рабочие растворы хранят в холодильнике при 4—6 °С не более 3-х дней.

2.5.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в инжектор хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора трифлоксистробина с концентрацией 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 и 1,0 мкг/мл. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации. Строят калибровочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от концентрации трифлоксистробина в растворе в мкг/мл.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл ацетона, оставляют на 10—15 мин, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Цвет-550» с детектором постоянной скорости рекомбинации	
Показания электрометра	64×10^{10} ом
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч
Колонка стеклянная, 2 000 × 3 мм; неподвижная фаза 3 % OV-17 на Хромосорбе WHP (0,15—0,18 мм)	

Температура испарителя	270 °С,
термостата колонки	250 °С,
детектора	320 °С
Скорость потока газа-носителя (азот)	35 мл/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Время удерживания трифлоксистробина	2 мин 20 с
Линейный диапазон детектирования	0,1—1 нг

Альтернативная фаза:
3 % SE-30 на Газ-хроме Q (0,15—0,20 мм);
колонка стеклянная, 2 000 × 3 мм;
условия хроматографирования те же.

Каждую анализируемую пробу вводят 3 раза и вычисляют среднюю высоту пика.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1 мкг/мл, разбавляют гексаном.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание трифлоксистробина рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = C\frac{W}{V}, \text{ где}$$

X – содержание трифлоксистробина в пробе воздуха, мг/м^3;

C – концентрация трифлоксистробина в хроматографируемом растворе, найденная по калибровочному графику, мкг/мл;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

V – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм^3.

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

Павлова Н. Н., н. с., канд. биол. н.; Чканикова Е. В., н. с., канд. мед. н.; Макеев А. М., зав. лаб., канд. биол. н. ВНИИ фитопатологии, 143050 Московская обл., п/о Большие Вяземы, тел 592-92-20.

gost.e-ecolog.ru